

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química-Física

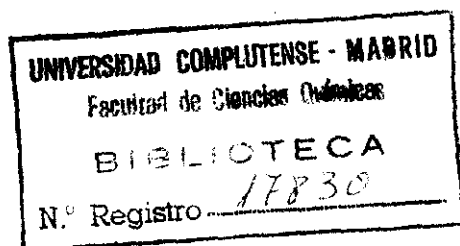
BIBLIOTECA UCM



5303527507

# TERMODINAMICA ESTADISTICA DEL ESTADO LIQUIDO

X-51-1407-1



Carlos Vega de las Heras

Madrid, 1991

Colección Tesis Doctorales. N.º 323/91

© Carlos Vega de las Heras

Edita e imprime la Editorial de la Universidad  
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía.  
Escuela de Estomatología. Ciudad Universitaria.  
Madrid, 1991.

Ricoh 3700

Depósito Legal: M-42080-1991



La Tesis Doctoral de D. CARLOS VEGA DE LAS HERAS

Titulada "TERMODINAMICA ESTADISTICA DEL ESTADO LIQUIDO"

Director Dr. D. SANTIAGO LAGO ARANDA

fue leida en la Facultad de CIENCIAS QUIMICAS

de la UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID, el día 21

de MARZO de 19 91, ante el tribunal

constituido por los siguientes Profesores:

PRESIDENTE D. JAVIER NUÑEZ DELGADO

VOCAL D. FERNANDO DEL RIO HAZA

VOCAL D. LUIS RUIZ FERNANDEZ

VOCAL D. MANUEL LOMBARDERO DIAZ

SECRETARIO D. CARLOS FERNANDEZ MEJERO

habiendo recibido la calificación de APTO CON

LOD

Madrid, a 21 de MARZO de 19 91.

EL SECRETARIO DEL TRIBUNAL.

Departamento de Química-Física  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Complutense de Madrid  
28040 Madrid

TERMODINAMICA ESTADISTICA DEL ESTADO LIQUIDO

MEMORIA QUE PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR PRESENTA

D. CARLOS VEGA DE LAS HERAS

Director de la Tesis

Dr. SANTIAGO LAGO ARANDA

Madrid , 14 de Febrero de 1991

A mis padres

Quisiera agradecer a D. Javier Nuñez Delgado y a D. Mateo Díaz Peña en su calidad de Directores del Departamento de Química-Física en los años en que he realizado esta tesis , por las facilidades dadas para la realización de este trabajo . Así mismo quiero agradecer a D. Santiago Lago Aranda , Director de esta Tesis , por lo mucho que a su lado he aprendido durante estos últimos años , que recordare sin duda con mucho cariño . La financiación de la investigación , realizada por la Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica (CAICYT) bajo los proyectos PB8028-85 y PB88-0143 y a través de una beca de Formación del Personal Investigador (F.P.I) , ha hecho posible este trabajo y ha resultado sin duda de gran utilidad.

A Doña Paz Padilla por las muchas horas y discusiones compartidas en el mismo despacho . Tanto a ella como a D. Benito Garzón quiero agradecerles la ayuda que me han prestado para finalizar los últimos detalles de esta memoria . También quiero agradecer a mi amigo Antonio López por su apoyo en los momentos difíciles y a mis compañeros becarios del Departamento por haber contribuido a crear un ambiente de trabajo muy agradable , que ha ido creciendo al calor de los "concilios".

Quiero expresar desde aquí mi agradecimiento a los profesores Daan Frenkel (Amsterdam) , Johan Fischer (Bochum) , Tomas Boublik ( Praga) y Keith Gubbins (Cornell) , por su amabilidad en el tiempo que he pasado con ellos y por las muchas cosas que me han enseñado . Entre las que yo he aprendido con ellos está la firme creencia de que el mundo del futuro necesitará muchos más de proyectos comunes entre hombres de diferentes culturas , como es la ciencia y mucho menos de desatinos de muerte entre pueblos , como es la guerra .

Por último quiero agradecer a los que con su apoyo han permitido que pueda llegar este día . A Mari Carmen , que ha sufrido paciente mis frecuentes ausencias y que con su cariño y alegría ha teñido estos últimos años de felicidad y a mi familia , que es sin duda la responsable de todo lo que soy , y de la creencia de que la vida , a pesar de los aguaceros , trae siempre en su regazo un ramillete de primaveras . A ellos quiero dedicar este trabajo .

Madrid , Febrero de 1991

## INDICE

INTRODUCCION .....	1
REFERENCIAS .....	10

### Capítulo 1 METODOS PARA EL ESTUDIO TEORICO DE LIQUIDOS MOLECULARES

1.1 Funciones de correlación .....	12
1.2 Desarrollos en invariantes rotacionales .....	17
1.3 La ecuación de Ornstein-Zernike y relaciones de cierre .....	21
1.4 Teorías de perturbaciones para líquidos moleculares .....	26
1.4.1 Formalismo general .....	27
1.4.2 Teorías de perturbaciones para fluidos moleculares con sistema de referencia anisótropo .....	29
1.4.2.1 Teoría clásica .....	29
1.4.2.2 Teoría BLIP .....	30
1.4.3 Teorías de perturbaciones para fluidos moleculares con sistema de referencia esférico .....	31
1.4.3.1 Teoría Pople-Gubbins .....	31
1.4.3.2 Teoría RAM .....	31
1.4.4 Teorías de perturbaciones de Bochum .....	33
1.5 Potenciales intermoleculares .....	33
1.5.1 Origen cuántico del potencial. Potencial par y de tres cuerpos .....	33
1.5.2 Modelos empíricos de potencial .....	35
1.5.2.1 Modelos empíricos para fuerzas de corto de corto alcance y dispersivas .....	36
1.5.2.2 Descripción de la contribución electrostática .....	38
1.6 Termodinámica de fluidos de Kihara .....	40
REFERENCIAS .....	44

### Capítulo 2 SIMULACION DE FLUIDOS DE KIHARA

2.1 Introducción .....	46
2.2 El método de Monte-Carlo .....	46
2.3 El método de la Dinámica Molecular .....	49
2.4 Ficha técnica de una simulación .....	52

2.5	Evaluación de la energía interna, presión , fuerzas y sus momentos en simulaciones con el potencial de Kihara	54
2.6	Obtención de magnitudes estructurales	55
2.7	MC de modelos de Kihara lineales : estudio del nitrógeno	58
2.7.1	Detalles sobre MC de modelos de Kihara lineales	58
2.7.2	Parámetros del potencial intermolecular	60
2.7.3	Resultados	61
2.7.4	Análisis del segundo coeficiente del virial	63
2.8	MD de moléculas angulares de Kihara : estudio del propano	63
2.8.1	Detalles sobre MD de modelos de Kihara angulares	64
2.8.2	Búsqueda de parámetros para el propano	68
2.8.2.1	Determinación de $L^*$	68
2.8.2.2	Determinación de $c$ y $\sigma$	70
2.8.3	Resultados	72
2.8.4	Análisis del segundo coeficiente del virial	75
2.9	MC de moléculas lineales cuadrupolares de Kihara : estudio del dióxido de carbono	78
2.9.1	Detalles sobre MC de modelos de Kihara cuadrupolares lineales	78
2.9.2	Determinación de los parámetros del potencial	81
2.9.3	Resultados termodinámicos para el $CO_2$	84
2.9.4	Resultados para el segundo coeficiente del virial del $CO_2$	85
	REFERENCIAS	87

### Capítulo 3 TEORIA DE PERTURBACIONES UTILIZANDO EL POTENCIAL DE KIHARA

3.1	Introducción	89
3.2	Formulación de la teoría	90
3.3	Detalles numéricos	98
3.4	Comprobación de las aproximaciones teóricas para sistemas de Kihara	100
3.4.1	Obtención de la estructura del sistema RAM	100
3.4.2	La estructura del sistema RAM como estructura del sistema de referencia	108



3.4.3 Descripción termodinámica del sistema	
de referencia .....	117
3.4.3.1 El sistema de referencia con ecuaciones	
empíricas .....	118
3.4.3.2 El sistema de referencia mediante	
coeficientes del virial .....	123
3.4.4 El primer término de perturbación $A_1$ .....	133
3.4.5 El segundo término de perturbación $A_2$ .....	138
3.5 Errores sistemáticos de la teoría .....	145
3.5.1 Errores sistemáticos en la determinación de la	
densidad a presión nula .....	145
3.5.2 Errores sistemáticos en la determinación de la	
presión .....	146
3.6 Propuesta de una mejora empírica de la teoría .....	146
REFERENCIAS .....	153

#### Capítulo 4 APLICACIONES A SUSTANCIAS PURAS

4.1 Introducción .....	155
4.2 Presentación de las sustancias a estudiar y de los	
modelos .....	156
4.3 Determinación teórica del equilibrio líquido-vapor .....	156
4.4 Determinación de los parámetros intermoleculares .....	159
4.5 Obtención de propiedades residuales a partir de ecuaciones	
de estado empíricas .....	161
4.6 Resultados .....	162
4.6.1 Resultados para el propano .....	163
4.6.2 Resultados para el etano .....	169
4.6.3 Resultados para el 2-butino .....	171
4.6.4 Resultados para el ozono .....	173
4.6.5 Resultados para el ciclopropano .....	175
4.6.6 Resultados para el isobutano .....	177
4.6.7 Resultados para el butano .....	179
4.6.8 Resultados para el benceno .....	185
4.7 Análisis global de los resultados de equilibrio	
líquido-vapor .....	188
4.8 Resultados termodinámicos .....	191
REFERENCIAS .....	198

Capítulo 5 MEZCLAS	
5.1 Introducción	199
5.2 Extensión de la teoría a mezclas	199
5.3 Reglas de combinación de Lorentz-Berthelot y de Kohler	206
5.4 Resultados	207
5.5 El problema del butano	217
5.5.1 Teoría	217
5.5.2 Equilibrio líquido-vapor del butano	221
5.5.3 Resultados estructurales	225
5.5.4 El equilibrio conformacional del butano	228
REFERENCIAS	237
RESUMEN Y CONCLUSIONES	239
APÉNDICES	245
Apendice A : Geometría convexa	246
Apendice B : Algoritmo de cálculo de distancias minimas entre varillas	250
Apendice C : El algoritmo de Labík-Maličevsky de resolución de la ecuación de Ornstein-Zernike	260
Apendice D : La función puente de esferas duras	264
Apendice E : Cálculo del parámetro de no esfericidad $\alpha$ para esferocilindros fundidos	267
REFERENCIAS	270

## INTRODUCCION

El estudio del estado líquido resulta de tremenda importancia tanto desde un punto de vista tecnológico como desde un punto de vista científico. Para resaltar su importancia tecnológica baste recordar que la mayor parte de los procesos industriales tienen lugar en estado líquido. La Ingeniería Química moderna se enfrenta a diario a problemas que requieren el conocimiento de la ecuación de estado de un líquido puro o de una mezcla líquida, de la entalpía de vaporización, del equilibrio líquido-vapor, de la capacidad calorífica, de entalpías y un largo etcétera. Desde un punto de vista científico, el estudio del estado líquido resulta tremendamente interesante puesto que en gran medida es el estado de la materia peor comprendido en la actualidad. Mientras que existen buenos modelos teóricos para sólidos y gases, el carácter intermedio de los líquidos entre estos dos estados de la materia ha dificultado el desarrollo de modelos teóricos para líquidos.

Así pues, la obtención de propiedades termodinámicas de líquidos resulta de gran interés. Esta determinación de propiedades termodinámicas puede hacerse, bien por vía experimental<sup>1</sup>, bien por vía teórica a través de la Mecánica Estadística<sup>2-5</sup>. Durante este siglo se han determinado experimentalmente las propiedades termodinámicas de un gran número de líquidos. También se han medido las propiedades de un gran número de mezclas líquidas. La determinación teórica de propiedades termodinámicas de líquidos utilizando los principios fundamentales de la Mecánica Estadística requiere como información de entrada el conocimiento del potencial intermolecular.

La determinación del potencial intermolecular es un problema que cae de lleno en el ámbito de la Mecánica Cuántica<sup>6,7</sup>. La misión de la Termodinámica Estadística es la determinación de las propiedades termodinámicas del líquido, una vez conocido el potencial intermolecular. Así pues, el dato fundamental de entrada en la determinación teórica de propiedades termodinámicas de un líquido es el potencial intermolecular. Desgraciadamente, los potenciales intermoleculares obtenidos a través de cálculos mecano-cuánticos para líquidos moleculares son todavía muy imprecisos o inexistentes<sup>6,7</sup>. Otra dificultad añadida es que para determinar propiedades termodinámicas en estado líquido no solo es necesario un buen conocimiento del potencial

par entre dos moléculas, sino además del potencial de tres cuerpos del que se sabe realmente muy poco. Por esta razón todos los métodos teóricos actuales basados en la Termodinámica Estadística utilizan como punto de partida potenciales pares empíricos, que pueden considerarse como potenciales pares efectivos puesto que ignoran las fuerzas de tres cuerpos. Tres suelen ser los potenciales empíricos utilizados para moléculas poliatómicas, el potencial entre centros de interacción o site-site<sup>8</sup>, el potencial de Kihara<sup>9</sup> y el potencial gaussiano<sup>10</sup>. Así pues, un punto previo al estudio teórico de cualquier líquido real es la elección del potencial intermolecular.

La Termodinámica Estadística ha desarrollado dos métodos de determinación de propiedades termodinámicas de líquidos que son las técnicas de simulación y las teorías del estado líquido.

Las técnicas de simulación<sup>11-12</sup>, comenzaron a desarrollarse a partir de los años 50 con el advenimiento de los modernos ordenadores. Su gran ventaja es que proporcionan resultados termodinámicos y estructurales exactos del modelo de potencial en estudio. Pueden utilizarse, por tanto, para comprobar si un modelo de potencial empírico es capaz o no de reproducir el comportamiento termodinámico de un fluido real<sup>3</sup>. En este sentido, las técnicas de simulación permiten discernir si un modelo de potencial empírico es superior a otro o no. Su segunda gran utilidad es que, puesto que aportan resultados exactos del modelo de potencial en estudio, permiten comprobar si las aproximaciones realizadas por las diferentes teorías del estado líquido conducen a resultados correctos. De este modo, las técnicas de simulación permiten determinar la superioridad de unas teorías frente a otras<sup>3</sup>. Dos son las técnicas de simulación habitualmente utilizadas, la de Monte Carlo<sup>13</sup> (MC) y la de Dinámica Molecular<sup>14</sup> (MD). En ambas se toman unos pocos cientos de moléculas, se colocan en una caja que se rodea de réplicas idénticas para evitar efectos de contorno y se comienzan a mover las moléculas de acuerdo a ciertas reglas. En la simulación por MC se mueven las moléculas de tal modo que la probabilidad de una determinada configuración resulte proporcional a su factor de Boltzmann. En la simulación por MD se evalúan las fuerzas y los momentos de las fuerzas que actúan sobre cada molécula y se resuelven las ecuaciones del movimiento. Por MC obtenemos únicamente información de propiedades estáticas, mientras que mediante MD se obtienen también propiedades dinámicas. El principal inconveniente de

las técnicas de simulación es que el tiempo de ordenador necesario para la determinación de propiedades es grande , aunque está disminuyendo rapidamente debido al desarrollo vertiginoso que están sufriendo los modernos ordenadores.

Las teorías modernas del estado líquido comenzaron con el intento de describir el comportamiento termodinámicos de líquidos simples como los constituidos por los gases nobles en estado líquido<sup>2</sup>. Estas teorías pueden agruparse en dos grandes familias: ecuaciones integrales y teorías de perturbaciones .

Las ecuaciones integrales nacieron a principios de este siglo merced a los trabajos de Ornstein y Zernike<sup>15</sup> que condujeron a la ecuación denominada de Ornstein-Zernike (OZ) . Esta ecuación es en realidad una ecuación integral que relaciona la llamada función de correlación total con la denominada función de correlación directa. El problema fundamental de las ecuaciones integrales es encontrar una segunda relación entre estas funciones , denominada relación de cierre, que permita resolver el correspondiente sistema de ecuaciones . Las aproximaciones de la teoría están así pues contenidas en la relación de cierre . Así tenemos la relación de cierre formulada por Percus y Yevick<sup>16</sup> (PY) , la relación de cierre de la cadena hiperreticulada<sup>17</sup> (HNC) y finalmente la relación de cierre de la cadena hiperreticulada de referencia<sup>18</sup> (RHNC) que ha demostrado ser la mejor. Todas estas ecuaciones integrales se han aplicado al estudio de diferentes modelos esféricos de potencial. En la mayor parte de los casos es necesaria una resolución numérica de la ecuación integral, y en muy pocos casos la solución es analítica. Para el modelo de esferas duras, Wertheim<sup>19</sup> encontró una solución analítica de la ecuación OZ utilizando la relación de cierre PY . Esto permitió obtener valores analíticos de la función de distribución radial . Posteriormente Verlet y Weiss<sup>20</sup> corrigieron empíricamente la solución analítica de la ecuación OZ con la relación de cierre PY y proporcionaron fórmulas analíticas y precisas para la determinación de la estructura de un fluido de esferas duras .

Las teorías de perturbaciones nacen en los años 50<sup>21</sup> y se aplican con buenos resultados durante la década de los 60. Se basan en el hecho de que la energía libre de Helmholtz de un líquido que interacciona según un potencial  $U$  puede desarrollarse en torno a la de un sistema de referencia que interacciona según un potencial  $U_0$  . Los términos del

desarrollo en serie, también denominados términos de perturbaciones, implican promedios y fluctuaciones del potencial de perturbación en el fluido de referencia. La elección del sistema de referencia debe satisfacer dos requisitos fundamentales que son: garantizar una rápida convergencia del desarrollo de perturbaciones, y que la estructura y las propiedades termodinámicas del sistema de referencia sean fácilmente determinables. Así, para líquidos simples<sup>2</sup> encontramos la división del potencial en referencia y perturbación dada por Barker y Henderson<sup>22</sup> (BH) y la dada por Weeks-Chandler-Andersen<sup>23</sup> (WCA). La primera divide el potencial según su signo, y la segunda según el signo de su primera derivada, esto es, de las fuerzas intermoleculares. La serie de perturbaciones converge con mayor rapidez cuando se utiliza la división del potencial según el criterio WCA que cuando se utiliza la división BH. Esto es razonable puesto que, como han puesto de manifiesto los estudios de simulación, son las fuerzas repulsivas las que determinan a altas densidades la estructura del sistema<sup>5</sup> provocando una rápida convergencia del desarrollo de perturbaciones cuando se incluyen totalmente en el sistema de referencia. El sistema de referencia WCA puede relacionarse fácilmente con un fluido de esferas duras, para el que se dispone de una muy buena ecuación de estado, la de Carnahan-Starling<sup>24</sup> y una parametrización muy precisa de la función de distribución radial<sup>20</sup>. Así pues la teoría WCA proporcionó para líquidos simples resultados muy buenos de las propiedades termodinámicas con tiempos de ordenador, inferiores a los necesarios para resolver la ecuación integral del fluido y muy inferiores a los necesarios para llevar a cabo una simulación.

Para líquidos simples podemos por tanto afirmar que en los años 60 y primera mitad de los 70, la determinación de propiedades termodinámicas a partir de un potencial dado quedó zanjada<sup>2</sup>. Para líquidos moleculares, esto es para moléculas no esféricas, la situación no es tan satisfactoria<sup>3</sup>.

La ecuación integral de OZ con las relaciones de cierre PY, HNC y RHNC pueden en principio aplicarse también a líquidos moleculares. Debido a la elevada dimensión del espacio de integración se hace necesario el desarrollo de las funciones de correlación en términos de armónicos esféricos o invariantes rotacionales<sup>3</sup> para la resolución numérica de las ecuaciones integrales. Así Lado<sup>25</sup>, Perera y Patey<sup>26</sup>, Lomba, Lombardero y Abascal<sup>27</sup> han resuelto la ecuación OZ para diversos

modelos lineales de anisotropía moderada . Para moléculas de forma no lineal , no se han obtenido todavía resultados aunque el formalismo necesario para la resolución fue propuesto hace casi 20 años<sup>28</sup> .

Para líquidos moleculares que interaccionan según un potencial empírico site-site encontramos otro tipo de ecuación integral que es la denominada Site-Site Ornstein-Zernike (SSOZ)<sup>29</sup> . En este tipo de ecuación integral se obtiene la función de correlación site-site . Esto permite el cálculo de magnitudes como la energía interna o el factor de estructura , pero no de otras como la presión . Así pues la SSOZ debe usarse en conexión con una teoría de perturbaciones si se desea la obtención de la ecuación de estado del fluido en estudio . La ecuación SSOZ incorpora además aproximaciones que no son solo de cierre y que hacen difícil su mejora sistemática .

Las teorías de perturbaciones se han extendido también a líquidos moleculares . Existen dos tipos diferentes de teorías : aquellas en las que el sistema de referencia es esférico y aquellas en las que el sistema de referencia es anisótropo<sup>3</sup> .

Entre las teorías que utilizan un sistema de referencia esférico destacan la teoría de Pople y Gubbins<sup>30-31</sup> y la teoría de la función de Mayer promediada de referencia (RAM)<sup>32</sup> . La teoría de Pople-Gubbins ha dado muy buenos resultados para moléculas de forma esférica pero con términos multipolares anisótropos . Sin embargo esta teoría no es capaz de proporcionar resultados para moléculas cuya forma se aleja notoriamente de la esfericidad . La teoría RAM , proporciona buenos resultados para la determinación de la estructura del sistema anisótropo aunque los resultados para las propiedades termodinámicas resultan inferiores<sup>32</sup> .

Las teorías que utilizan un sistema de referencia anisótropo son de tres tipos diferentes : a) Las vinculadas a la ecuación SSOZ y que realizan una descomposición del potencial en cada contribución site-site, como las utilizadas por Tildesley<sup>33</sup> , Abascal, Lombardero y Lago<sup>34</sup> , Martín<sup>35</sup> , y Lombardero y Enciso<sup>36</sup> . b) Las que se basan en la extensión de la división WCA a sistemas moleculares, como son las formuladas por Fischer<sup>37</sup> y Fischer y Lago<sup>38</sup> . c) Las basadas en el formalismo de cuerpos convexos como la formulada por Boublik<sup>39</sup> . Tanto las teorías de perturbaciones basadas en la SSOZ como las basadas en la división WCA generalizada han sido propuestas y utilizadas para modelos moleculares

que interaccionan según un potencial site-site . A medida que la molécula se hace más compleja es evidente que se requiere un mayor número de sites para representar la forma molecular. Este problema se elude si se utilizan otras formas de potencial como son el potencial gaussiano<sup>10</sup> o el potencial de Kihara<sup>9</sup> . Para moléculas convexas que interaccionan según el potencial de Kihara Boublik ha desarrollado recientemente una teoría de perturbaciones que da muy buenos resultados para este tipo de moléculas con un coste muy pequeño de tiempo de ordenador<sup>39</sup> . Sin embargo al lado de estas ventajas presenta el inconveniente de que solo puede aplicarse a moléculas convexas y de que la función de distancias mínimas que juega un papel crítico en su teoría, se obtiene empíricamente . Padilla y Lago<sup>40,41</sup> han extendido la teoría desarrollada por Fischer para sistemas que interaccionan según un potencial site-site a moléculas lineales que interaccionan según el potencial de Kihara , reteniendo así la simplicidad de este potencial junto a las ventajas de la teoría de Fischer . Los resultados obtenidos, aunque buenos , resultaron inferiores a los obtenidos por Boublik mediante su teoría .

En este trabajo pretendemos extender la teoría de perturbaciones de Fisher<sup>37</sup> a moléculas de cualquier geometría que interaccionan según un potencial de Kihara, generalizando así el tratamiento de Padilla y Lago<sup>40,41</sup> para moléculas lineales . Esta extensión<sup>42</sup> nos va a permitir el estudio de un numeroso grupo de líquidos reales . Además extenderemos el tratamiento de Fischer y Lago<sup>38</sup> para mezclas de moléculas que interaccionan según un potencial site-site a mezclas de moléculas de Kihara. Para comprobar las diferentes aproximaciones llevadas a cabo en la teoría realizaremos simulaciones del sistema de referencia lo que nos permitirá descubrir las principales deficiencias del tratamiento teórico<sup>43-45</sup> . Esto nos permite formular una versión corregida de la teoría que mejora los resultados obtenidos por Boublik , siendo por lo tanto la teoría más precisa disponible por el momento para moléculas que interaccionan según un potencial de Kihara .

En la actualidad la mayor parte de los ingenieros químicos utilizan ecuaciones de estado empíricas para la determinación de las propiedades termodinámicas y del equilibrio líquido-vapor de sustancias puras y mezclas . De entre estas ecuaciones de estado empíricas , las cúbicas son sin duda las mas populares debido a su simplicidad y rapidez . Van der Waals fue el primero en proponer una ecuación de estado cúbica<sup>46</sup> .



Desde entonces , han aparecido otras , sin duda superiores , como son la ecuación de Redlich-Kwon-Soave<sup>47</sup> y la de Peng-Robbinson<sup>48</sup> . Todas estas ecuaciones , concebidas en un principio para sustancias puras , han sido extendidas a mezclas , utilizando las denominadas reglas de mezcla . Aun reconociendo las virtudes de este tipo de ecuaciones como son la rapidez y sencillez , especialmente deseables cuando el cálculo de propiedades termodinámicas debe suponer solo una pequeña parte de tiempo de cálculo necesario en el diseño del proceso industrial , las posibilidades de estas ecuaciones son limitadas . Esto es así debido fundamentalmente a su carácter empírico que impide mejoras sistemáticas . Las desviaciones de estas ecuaciones respecto a los resultados experimentales muestran un comportamiento errático impidiendo determinar con exactitud sus deficiencias . En el caso de las mezclas se hace especialmente evidente que las posibilidades de las ecuaciones de estado cúbicas empíricas están muy limitadas . Estas ecuaciones han realizado y continúan realizando una labor importante . Sin embargo resulta hoy evidente que una mejora en la precisión de los resultados obtenidos tanto para sustancias puras como para mezclas solo se conseguirá atendiendo a la naturaleza molecular de las interacciones entre partículas y utilizando los métodos teóricos que descansan sobre la base firme creada por la Mecánica Estadística .

En esta memoria ilustraremos cómo la teoría de perturbaciones que proponemos para líquidos moleculares no polares permite una descripción cuantitativa (precisa) y eficiente (rápida) del comportamiento termodinámico de sustancias reales y de sus mezclas . Aunque el esfuerzo de cálculo es todavía grande , mostraremos como la determinación del diagrama de fase de una sustancia pura cae ya dentro del poder de cálculo de los ordenadores personales . Creemos por lo tanto que las teorías de perturbaciones acabarán desplazando en un futuro a las ecuaciones de estado empíricas en la determinación de propiedades termodinámicas de líquidos puros y mezclas . La presente memoria puede considerarse como una aportación más para el sostenimiento de esta idea .

El contenido de la memoria se ha dividido en cinco capítulos de acuerdo al siguiente esquema :

En el capítulo I presentamos brevemente aquellos elementos teóricos de la Termodinámica Estadística de los que haremos uso en el resto de la memoria . También presentamos los diferentes modelos empíricos de potencial intermolecular y con especial detalle el potencial de Kihara ,

que será el que utilicemos en el resto de la memoria.

En el capítulo 2 mostramos con detalle las particularidades que requiere la simulación tanto por MC como por MD de moléculas que interaccionan según un potencial de Kihara. Nuestro objetivo es explorar las posibilidades del potencial de Kihara como potencial par efectivo de sustancias reales. Hemos escogido tres sustancias para dicho análisis: nitrógeno, propano y dióxido de carbono. Para todas ellas, tras ajustar los parámetros de potencial con los resultados de simulación, mostraremos los resultados termodinámicos obtenidos. De este modo, determinaremos de un modo inequívoco las posibilidades del potencial de Kihara.

En el capítulo 3 formularemos una teoría de perturbaciones para moléculas de cualquier geometría que interaccionan según un potencial de Kihara. A continuación comprobaremos una por una las diferentes aproximaciones llevadas a cabo en la teoría. Para ello compararemos los resultados teóricos de los términos de perturbación con los obtenidos mediante simulación del sistema de referencia. Una vez detectada la principal deficiencia de la teoría propondremos una mejora empírica y compararemos los resultados que se obtienen con la teoría mejorada de este modo, con los obtenidos por Boublik para el potencial de Kihara.

En el capítulo 4 aplicaremos la teoría de perturbaciones propuesta en el capítulo 3 a las siguientes sustancias: etano, propano, ciclo-propano, isobutano, benceno, 2-butino, ozono, trans-butano, gauche-butano. Para todas ellas calcularemos el equilibrio líquido-vapor, el segundo coeficiente del virial, la entalpía de vaporización y las propiedades residuales de la fase líquida. Nuestro objetivo es ilustrar como la teoría de perturbaciones propuesta en el capítulo 3 es capaz de proporcionar buenos resultados para un grupo amplio de sustancias reales no polares.

En el capítulo 5 extendemos la teoría de perturbaciones propuesta en el capítulo 3 a mezclas de moléculas que interaccionan según un potencial de Kihara. Presentaremos los resultados que se obtienen para las propiedades de exceso a presión nula en un grupo de diez mezclas binarias. A continuación aplicaremos dicha teoría al butano, tratado como una mezcla binaria de isómeros gauche y trans, y realizaremos un estudio de los diferentes factores que afectan al equilibrio conformacional del butano en fase líquida.

En el Apéndice A se ilustran algunos conceptos básicos sobre cuerpos

convexos , en el Apéndice B mostramos el algoritmo que hemos diseñado para el calculo de mínimas distancias entre varillas de la misma o diferente longitud , en el Apéndice C resumimos el método de Labik y Malihevsky<sup>49</sup> para la resolución numérica de la ecuación OZ de un sistema esférico , en el Apéndice D mostramos la parametrización utilizada de la función puente de esferas duras<sup>50</sup> y por último en el Apéndice E ilustramos la determinación de algunas magnitudes geométricas para un modelo molecular angular .

## REFERENCIAS

- [1] J.S.Rowlinson y F.L.Swinton, " Liquids and liquids mixtures " , tercera edición , Butterworth,Londres, (1982)
- [2] J.P.Hansen e I.R.Mc.Donald, " Theory of simple liquids " , Academic Press,Londres, (1986)
- [3] C.G.Gray y K.E.Gubbins, " Theory of Molecular Fluids " ,Vol. I , Oxford Univ.Press,Oxford, (1984)
- [4] T.Boublik , I.Nezbeda y K.Hlavaty, " Statistical Thermodynamics of simple liquids and their mixtures " , Academia,Praha, (1980)
- [5] D.A.Mc.Quarrie, " Statistical Mechanics " . Ed.Harper y Row, Nueva York , (1973)
- [6] H.Margenau y N.R.Kestner, " Theory of Intermolecular Forces " , Pergamon Press,Londres, (1969)
- [7] G.Maitland,M.Rigby,E.Brian , W.A.Wakeham, " Intermolecular forces. Their origin and determination " , Clarendon Press, Oxford, (1981)
- [8] J.R.Sweet y W.A.Steele, J.Chem.Phys., **47**, 3022, (1967)
- [9] T.Kihara, J.Phys.Soc.Japan, **16**, 289, (1951)
- [10] B.J.Berne y P.Pechukas, J.Chem.Phys., **56**, 4213, (1972).
- [11] M.P.Allen y D.J.Tildesley, " Computer simulation of liquids " , Clarendon Press,Oxford, (1987)
- [12] " Simulation of liquids and solids " , editado por G.Ciccotti, D.Frenkel, I.R.Mc.Donald , North-Holland, Amsterdam, (1987)
- [13] N.Metropolis, A.W.Rosenbluth, M.N.Rosenbluth, A.H.Teller y E.Teller, J.Chem.Phys., **21**, 1087, (1953)
- [14] B.J.Alder y T.E.Wainwright, J.Chem.Phys., **27**, 1208, (1957)
- [15] L.S.Ornstein y F.Zernike , Proc.Akad.Sci, (Amsterdam), **17**, 79, (1914)
- [16] J.K.Percus y G.J.Yevick , Phys.Rev., **110**, 1, (1958)
- [17] J.M.J. van Leeuwen , J.Groeneveld y J.de Boer, Physica, **25**, 792, (1959)
- [18] F.Lado, Phys. Rev. A **8** , 2548, (1973).
- [19] M.S.Wertheim, Phys. Rev. Lett. , **10**, 321, (1963)
- [20] L.Verlet y J.J.Weiss, Phys. Rev. , **A5**, 939, (1972)
- [21] R.W.Zwanzig, J.Chem.Phys., **22**, 1420, (1954)
- [22] J.A.Barker y D.Henderson, J.Chem. Phys, **47**, 4714, (1967)
- [23] J.D.Weeks, D.Chandler y H.C.Andersen, J.Chem. Phys. , **54**, 5237, (1971)
- [24] N.F.Carnahan y K.E.Starling, J.Chem.Phys., **51**, 635, (1969)

- [25] F. Lago, *Molec. Phys.*, **47**, 283, (1982).
- [26] A. Perera y G.N. Patey, *J. Chem. Phys.*, **87**, 1295, (1987)
- [27] E. Lomba, M. Lombardero y J.L. F. Abascal, *J. Chem. Phys.*, **91**, 2581, (1989)
- [28] L. Blum y A. J. Torruella, *J. Chem. Phys.*, **56**, 303, (1972)
- [29] D. Chandler y H.C. Andersen, *J. Chem. Phys.*, **57**, 1918, (1972)
- [30] J. A. Pople, *Proc. Roy. Soc. Londres*, **A221**, 498, (1954)
- [31] K. E. Gubbins y C. H. Twu, *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 863, (1979)
- [32] W. R. Smith e I. Nezbeda, *ACS Adv. Chem. Ser.*, **204**, 235, (1983)
- [33] D. J. Tildesley, *Molec. Phys.*, **41**, 341, (1980)
- [34] J. L. F. Abascal, M. Lombardero, S. Lago, *Molec. Phys.*, **42**, 999, (1981)
- [35] C. Martín, Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid, (1988)
- [36] M. Lombardero y E. Enciso, *J. Chem. Phys.*, **74**, 1357, (1981)
- [37] J. Fischer, *J. Chem. Phys.*, **72**, 5371, (1980)
- [38] J. Fischer y S. Lago, *J. Chem. Phys.*, **78**, 5750, (1983)
- [39] T. Boublik, *J. Chem. Phys.*, **87**, 1751, (1987)
- [40] P. Padilla, Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid, (1988)
- [41] P. Padilla y S. Lago, *Fluid Phase Equil.*, **48**, 53, (1989)
- [42] C. Vega y S. Lago, *J. Chem. Phys.*, **94**, 310, (1991)
- [43] C. Vega y D. Frenkel, *Molec. Phys.*, **67**, 633, (1989)
- [44] C. Vega y S. Lago, *J. Chem. Phys.*, **93**, 8171, (1990)
- [45] C. Vega y S. Lago, *Molec. Phys.*, **72**, 215, (1991)
- [46] J. D. Van der Waals, *Z. Phys. Chem.*, **5**, 133, (1889)
- [47] G. Soave, *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197, (1972)
- [48] D. Y. Peng y D. B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 59, (1976)
- [49] S. Labik, A. Malijevsky y P. Vonka, *Molec. Phys.*, **56**, 709, (1985)
- [50] A. Malijevsky y S. Labik, *Molec. Phys.*, **60**, 663, (1987)

## CAPITULO I

### METODOS PARA EL ESTUDIO TEORICO DE LIQUIDOS MOLECULARES

#### 1.1 FUNCIONES DE CORRELACION

La Mecánica Estadística se basa en dos postulados fundamentales. El primero de ellos da igual probabilidad a todos los microestados compatibles con un volumen , energía y número de partículas dados. El segundo iguala el promedio temporal de una propiedad con el promedio sobre un colectivo de sistemas. A partir de estos dos postulados, puede deducirse que la energía libre de Helmholtz de un sistema A, viene dada en el colectivo canónico donde se hallan fijados el número de partículas N , el volumen V y la temperatura T por<sup>1</sup> .

$$A = - k T \ln Z \quad (1.1)$$

donde k es la constante de Boltzmann y Z es la función de partición del sistema. La función de partición de un sistema molecular en el que existen fuerzas de interacción , viene dada por:

$$Z = \frac{q^N Q}{N!} \quad (1.2)$$

donde q es la función de partición molecular y Q la integral configuracional . La expresión de q , cuando los grados de libertad traslacionales y rotacionales pueden tratarse clásicamente , cuando el estado fundamental electrónico es no degenerado , cuando la diferencia de energía con el primer estado excitado electrónico es alta , y cuando es válido un análisis del movimiento nuclear en términos de coordenadas normales , es<sup>2</sup>:

$$q = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{(2\pi kT)^{3/2}}{s} \frac{\Omega (I_1 I_2 I_3)^{1/2}}{h^3} e^{-\beta D} \prod_j \frac{e^{-\beta h \nu_j / 2}}{(1 - e^{-\beta h \nu_j})} \quad (1.3)$$

donde  $\beta = (kT)^{-1}$ ,  $m$  es la masa molecular,  $h$  la constante de Plank,  $s$  el número de simetría rotacional,  $I_1, I_2, I_3$  los momentos principales de inercia,  $\nu_j$  las frecuencias de los modos normales de vibración,  $D$  la energía electrónica en la configuración nuclear de equilibrio y  $\Omega$  el factor de normalización de las coordenadas que definen la orientación molecular.  $\Omega$  puede calcularse como :

$$\Omega = \int d\Omega_1 \quad (1.4)$$

donde  $\Omega_1$  representa un conjunto de coordenadas que representan la orientación de la molecula 1, como por ejemplo los angulos de Euler. Un conjunto de coordenadas angulares normalizadas a la unidad  $\omega_1$  puede definirse facilmente del siguiente modo:

$$d\omega_1 = d\Omega_1 / \Omega \quad (1.5)$$

La integral configuracional  $Q$  puede escribirse como :

$$Q = \int e^{-\beta U(1,2,\dots,N)} d1 d2 \dots dN \quad (1.6)$$

$$d1 = dr_1 d\omega_1 \quad (1.7)$$

La función de partición molecular  $q$  puede hallarse facilmente a partir de datos espectroscópicos. Así pues el problema central de la termodinámica estadística es la evaluación de  $Q$ , para un potencial intermolecular  $U(1,2,\dots,N)$  dado. Si  $Q$  fuera conocido  $A$  podría determinarse a partir de las ecuaciones (1.1) y (1.2). El resto de propiedades termodinámicas podrían calcularse mediante las relaciones termodinámicas :

$$p = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} = k T \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (1.8)$$

$$E = \left( \frac{\partial (A/T)}{\partial (1/T)} \right)_{V,N} = k T^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (1.9)$$

$$G = A + pV \quad (1.10)$$

$$S = (E - A) / T \quad (1.11)$$

La evaluación directa de  $Q$  constituye un problema formidable. La contribución configuracional, esto es, dependiente de  $Q$  a las propiedades termodinámicas suele evaluarse recurriendo a las funciones de distribución. La función de distribución genérica de  $h$  partículas viene definida por<sup>3</sup>:

$$n_h(1,2,\dots,h) = \frac{N!}{(N-h)!} \frac{\int e^{-\beta U(1,2,\dots,N)} d(h+1) \dots dN}{Q} \quad (1.12)$$

$n_h(1,2,\dots,h)$  representa la densidad de probabilidad para encontrar una molécula cualquiera en la posición 1, otra cualquiera en la posición 2, y así sucesivamente hasta la posición  $h$ .  $n_h$  es una probabilidad no normalizada puesto que:

$$\int n_h(1,2,\dots,h) d1 d2 \dots dh = \frac{N!}{(N-h)!} \quad (1.13)$$

De especial interés es la función de distribución de una partícula  $n_1$  también denominada función de distribución singlete. Para un fluido homogéneo e isotrópico  $n_1$  es idéntico a la densidad numérica  $n = N / V$ . Se define la función de correlación de orden  $h$   $g_h(1,2,\dots,h)$  como:

$$g_h(1,2,\dots,h) = \frac{n_h(1,2,\dots,h)}{n_1(1) n_1(2) \dots n_1(h)} \quad (1.14)$$

De gran importancia cuando la energía potencial total del sistema puede expresarse como una suma de contribuciones sobre pares de partículas, es la función de correlación par  $g_2(1,2)$  o más sencillamente  $g(1,2)$ . La función de correlación par puede también ser obtenida mediante un promedio sobre el colectivo canónico:

$$g(1,2) = \frac{1}{n^2} \sum_{i \neq j} \langle \delta(r_1 - r_i) \delta(r_2 - r_j) \delta(\omega_1 - \omega_i) \delta(\omega_2 - \omega_j) \rangle \quad (1.15)$$



donde el promedio sobre el colectivo viene indicado por el corchete y  $\delta(x)$  es la función delta de Dirac.

A partir de  $g(1,2)$  pueden definirse otras dos funciones :

$$h(1,2) = g(1,2) - 1 \quad (1.16)$$

$$y(1,2) = e^{\beta u(1,2)} g(1,2) \quad (1.17)$$

$h(1,2)$  recibe el nombre de función de correlación total ,  $y(1,2)$  es la función de correlación indirecta y  $u(1,2)$  es el potencial par entre las moléculas 1 y 2.

Las funciones  $g(1,2)$ ,  $y(1,2)$  y  $h(1,2)$  admiten un desarrollo en serie en potencias de la densidad. Este desarrollo puede ser fácilmente expresado en términos de grafos. Antes de dar las expresiones de este desarrollo , vamos a introducir el concepto de grafo y la clasificación de estos<sup>4</sup>.

Un grafo es una representación gráfica de una integral. Un grafo consiste en círculos blancos, negros y enlaces . Los círculos negros representan coordenadas sobre las que se integra mientras que los círculos blancos representan coordenadas sobre las que no se integra . Asociada a cada círculo etiquetado  $i$  se le asocia una función , por ejemplo  $\gamma(i)$ . El círculo recibe entonces la denominación de círculo negro  $\gamma$  o círculo blanco  $\gamma$  según su color. Un enlace entre los círculos  $i$  y  $j$  representa una función del tipo  $\eta(i,j)$ . El valor de un grafo es el valor de la integral que representa . Un diagrama es simple si entre cada par de círculos existe como máximo un enlace. Dos diagramas etiquetados se dice que son topológicamente equivalentes si existe el mismo tipo de conexiones en uno y otro. Por definición el valor de un diagrama  $\Gamma$  en el que no se etiquetan los círculos negros es :

$$\Gamma = (1/S)(\text{Valor del diagrama etiquetando los círculos negros}) \quad (1.18)$$

en donde  $S$  es el numero de simetría del grafo, definido como el numero de permutaciones en el etiquetado de los círculos negros que dan grafos topológicamente equivalentes. Ejemplos de las anteriores definiciones se hallan en la figura 1.1.

Un grafo es conexo si existe un camino de enlaces entre cada par de

circuitos. Si existen dos caminos independientes, esto es dos caminos sin ningún círculo en común, entre cada par de círculos el diagrama se denomina doblemente conexo. Suprimir un círculo consiste en borrar el círculo y los enlaces que intersecta en el grafo. Un círculo en un diagrama conexo es conectante si cuando se borra transforma el grafo en no conexo. Un círculo es un círculo de articulación si cuando se borra provoca que el diagrama se separe en dos o más componentes de las cuales al menos una no contiene ningún círculo blanco. Un par de articulación es un par de círculos que borrados provocan el mismo efecto. Un diagrama sin círculos de articulación se denomina irreducible. Si un diagrama contiene al menos dos círculos blancos un círculo nodal es aquel por el cual pasan todos los caminos que conectan dos círculos blancos en concreto. Estas definiciones se ilustran en la figura 1.1.

Basandonos en estas definiciones referentes a grafos, así como en las definiciones de  $h(1,2)$ ,  $y(1,2)$  y  $g(1,2)$  de las Eqs.(15)-(17) y utilizando los 5 lemas fundamentales de manipulación de grafos deducidos por Morita y Hiroike<sup>5</sup> es posible demostrar que<sup>4</sup>:

$h(1,2)$  = Suma de todos los grafos simples que consisten en dos círculos blancos etiquetados 1 y 2, círculos negros  $n_1$  (función de distribución singlete), enlaces  $f$ , y no poseen círculos de articulación.

$g(1,2)$  = Suma de todos los grafos simples que consisten en dos círculos blancos etiquetados 1 y 2 y unidos por un enlace  $e$ , círculos negros  $n_1$  (función de distribución singlete), y no poseen círculos conectantes.

$y(1,2)$  = Suma de todos los grafos simples que consisten en dos círculos blancos sin enlaces entre sí, círculos negros  $n_1$  (función de distribución singlete) y enlaces  $f$  y no poseen círculos de articulación.

donde el enlace  $e$  es el factor de Boltzmann y el enlace  $f$  la función de Mayer definidos por:

$$e(1,2) = e^{-\beta u(1,2)} \quad (1.19)$$

$$f(1,2) = e^{-\beta u(1,2)} - 1 \quad (1.20)$$

Cuando el fluido es homogéneo e isotrópico la función  $n_1$  se reduce a la densidad numérica y el desarrollo en grafos de  $h(1,2)$ ,  $y(1,2)$  y  $g(1,2)$  anteriormente descrito es un desarrollo en potencias de la densidad.

En la figura 1.2 se muestran los primeros términos del desarrollo de  $h(1,2)$ ,  $y(1,2)$  y  $g(1,2)$ . A densidad nula,  $h(1,2)$  se convierte en la función de Mayer,  $g(1,2)$  en el factor de Boltzmann e  $y(1,2)$  es constante e igual a la unidad.

## 1.2 DESARROLLOS EN INVARIANTES ROTACIONALES

Las funciones  $h$ ,  $g$  e  $y$  dependen de la distancia y orientación relativa de las moléculas 1 y 2. Para fluidos homogéneos e isotrópicos dependen de 4 variables en el caso de moléculas lineales y de 6 en el caso de moléculas no lineales. Una manera de condensar la información contenida en estas funciones es utilizar desarrollos en serie tomando conjuntos completos de funciones ortonormales como funciones de base. Para moléculas lineales los armónicos esféricos constituyen una base apropiada, mientras que para moléculas no lineales son los invariantes rotacionales los que constituyen un conjunto apropiado. La orientación de una molécula puede definirse con ayuda de los ángulos de Euler  $\Omega_1 = (\phi, \theta, \chi)$ .

Los ángulos de Euler describen la orientación del sistema de ejes fijos en la molécula respecto a los ejes de laboratorio. Existen muchos criterios para definir los ángulos de Euler. En esta memoria utilizaremos dos de ellos. En la figura 1.3.a mostramos el primer criterio<sup>6</sup> que utiliza rotaciones sobre los ejes  $z, y, z$ . Con el convenio de ángulos de Euler de la figura 1.3.a los ángulos  $\phi$  y  $\theta$  son los ángulos polares del eje  $z$  molecular respecto al sistema de ejes de laboratorio. El segundo convenio de ángulos de Euler<sup>7</sup> es el que se muestra en la figura 1.3.b. Aquí las rotaciones son sobre los ejes  $z, x, z$ . Para una molécula lineal el ángulo  $\chi$  no es necesario pues la molécula es invariante a rotaciones sobre el eje molecular. Así pues para moléculas lineales  $\Omega_1 = (\phi, \theta)$ .

A la hora de efectuar desarrollos existen dos convenios diferentes. O bien se toma el eje  $z$  de un sistema de ejes de laboratorio o bien se

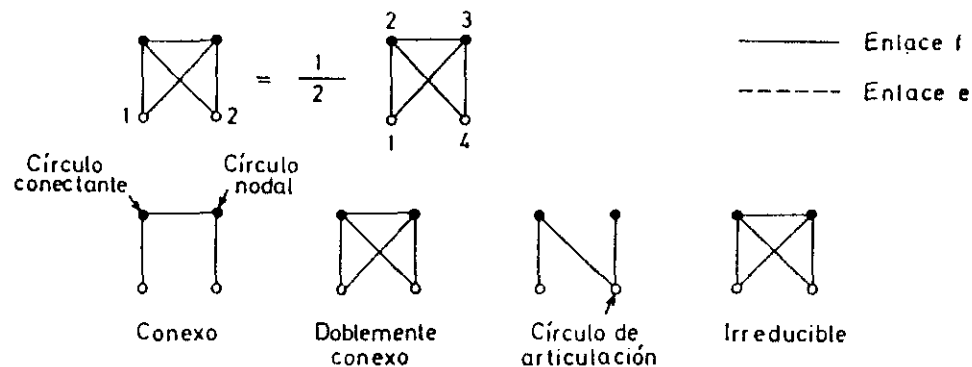
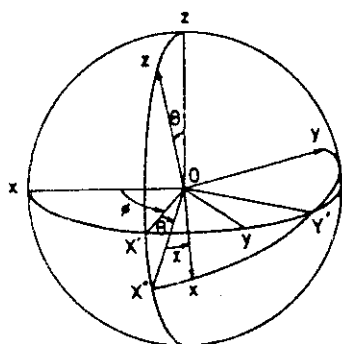


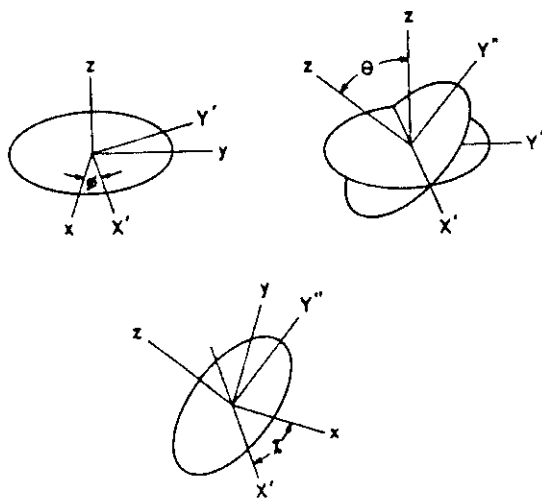
Figura 1.1

$$\begin{aligned}
 h(1,2) &= \text{graph with 2 nodes and 1 edge} + \left[ \text{graph with 3 nodes and 2 edges} + \text{graph with 3 nodes and 2 edges} \right] n + \left[ \text{graph with 4 nodes and 3 edges} + \text{graph with 4 nodes and 3 edges} + \text{graph with 4 nodes and 3 edges} + \text{graph with 4 nodes and 3 edges} + \text{graph with 4 nodes and 3 edges} + \text{graph with 4 nodes and 3 edges} + \text{graph with 4 nodes and 3 edges} + \text{graph with 4 nodes and 3 edges} + \text{graph with 4 nodes and 3 edges} + \text{graph with 4 nodes and 3 edges} \right] n^2 + \dots \\
 g(1,2) &= \text{graph with 2 nodes and 1 dashed edge} + \left[ \text{graph with 3 nodes and 2 edges} \right] n + \left[ \text{graph with 4 nodes and 3 edges} + \text{graph with 4 nodes and 3 edges} + \text{graph with 4 nodes and 3 edges} + \text{graph with 4 nodes and 3 edges} + \text{graph with 4 nodes and 3 edges} \right] n^2 + \dots \\
 y(1,2) &= 1 + \left[ \text{graph with 3 nodes and 2 edges} \right] n + \left[ \text{graph with 4 nodes and 3 edges} + \text{graph with 4 nodes and 3 edges} + \text{graph with 4 nodes and 3 edges} + \text{graph with 4 nodes and 3 edges} + \text{graph with 4 nodes and 3 edges} \right] n^2 + \dots
 \end{aligned}$$

Figura 1.2



a)



b)

Figura 1.3

toma como el eje que conecta los centros de masas de las dos moléculas . Al primer criterio los denominaremos marco de laboratorio y al segundo marco molecular.

En un fluido homogéneo e isótropo cualquier función par  $t(1,2)$  puede desarrollarse en invariantes rotacionales  $\phi_{l_1 l_2 l}^{n_1 n_2}(\Omega_1, \Omega_2)$  dentro del marco de laboratorio según la expresión<sup>6</sup> :

$$t(1,2) = \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_l \sum_{n_1} \sum_{n_2} t_{l_1 l_2 l}^{n_1 n_2}(r) \phi_{l_1 l_2 l}^{n_1 n_2}(\Omega_1, \Omega_2) \quad (1.21)$$

$$\phi_{l_1 l_2 l}^{n_1 n_2}(\Omega_1, \Omega_2) = \sum_{m_1} \sum_{m_2} \sum_m C_{l_1 l_2 l}^{m_1 m_2 m} D_{m_1 n_1}^{l_1}(\Omega_1) D_{m_2 n_2}^{l_2}(\Omega_2) Y_{lm}(\Omega) \quad (1.22)$$

donde  $C_{l_1 l_2 l}^{m_1 m_2 m}$  es un coeficiente de Clebsch-Gordan  $D_{mn}^l(\Omega)$  es una matriz de rotación de Wigner e  $Y_{lm}(\Omega)$  es un armónico esférico . En el caso de moléculas lineales las ecuaciones (1.21) y (1.22) se simplifican a :

$$t(1,2) = \sum_{l_1 l_2} \sum_{m_1 m_2 m} t_{l_1 l_2 l}^{m_1 m_2 m} C_{l_1 l_2 l}^{m_1 m_2 m} Y_{l_1 m_1}(\Omega_1) Y_{l_2 m_2}(\Omega_2) Y_{lm}(\Omega) \quad (1.23)$$

En el marco molecular las expresiones anteriores pueden escribirse como :

$$t(1,2) = \sum_{l_1 l_2} \sum_{n_1 n_2} \sum_m t_{l_1 l_2 m}^{n_1 n_2}(r) D_{mn_1}^{l_1}(\Omega_1') D_{mn_2}^{l_2}(\Omega_2') \quad (1.24)$$

$$t(1,2) = \sum_{l_1 l_2} \sum_m t_{l_1 l_2 m}^{n_1 n_2}(r) Y_{l_1 m}(\Omega_1') Y_{l_2 m}(\Omega_2') \quad (1.25)$$

en donde la Eq.(1.24) se aplica a no lineales y la Eq.(1.25) a lineales y el apóstrofe es para señalar que estamos en el marco molecular. Las matrices de rotación de Wigner y los armónicos esféricos constituyen una base ortogonal, esto es :

$$\int D_{m_2 n_2}^{l_2}(\Omega) D_{m_1 n_1}^{l_1}(\Omega) d\Omega = \frac{8\pi^2}{(2l_1+1)} \delta_{l_1 l_2} \delta_{m_1 m_2} \delta_{n_1 n_2} \quad (1.26)$$

$$\int Y_{1,2}^{*m_2}(\Omega) Y_{1,1}^{m_1}(\Omega) d\Omega = \delta_{1,1} \delta_{2,m_1 m_2} \quad (1.27)$$

Utilizando esta propiedad, los coeficientes  $t_{1,1,2}^{n_1 n_2 m}(r)$  y  $t_{1,1,2}^{n_1 n_2 m}(r)$  de la Eq(1.24) y Eq. (1.25) pueden calcularse a partir de :

$$t_{1,1,2}^{n_1 n_2 m}(r) = \frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{8\pi^2} \int t(1,2) D_{mn_1}^{l_1}(\Omega_1') D_{mn_2}^{l_2}(\Omega_2') d\Omega_1 d\Omega_2 \quad (1.28)$$

$$t_{1,1,2}^{n_1 n_2 m}(r) = \int t(1,2) Y_{1,1}^{*m}(\Omega_1') Y_{1,2}^{*m}(\Omega_2') d\Omega_1 d\Omega_2 \quad (1.29)$$

Los coeficientes en el marco molecular se relacionan con los coeficientes en el marco de laboratorio según las expresiones<sup>6</sup>:

$$t_{1,1,2}^{n_1 n_2 m}(r) = \sum_m \{4\pi/(2l+1)\}^{1/2} C_{1,1,2}^{mm0} t_{1,1,2}^{n_1 n_2 m}(r) \quad (1.30)$$

$$t_{1,1,2}^{n_1 n_2 m}(r) = \sum_l \{(2l+1)/4\pi\}^{1/2} C_{1,1,2}^{mm0} t_{1,1,2}^{n_1 n_2 m}(r) \quad (1.31)$$

### 1.3 LA ECUACION DE ORNSTEIN-ZERNIKE Y RELACIONES DE CIERRE

La ecuación de Ornstein-Zernike para un fluido homogéneo isotrópico viene dada por :

$$h(1,2) = c(1,2) + n \int c(1,3) h(2,3) d3 \quad (1.32)$$

y puede ser considerada como una definición de la función de correlación directa  $c(1,2)$ , que está definida a través de la ecuación integral. El desarrollo en grafos de  $c(1,2)$  es :

$c(1,2)$  = Suma de todos los grafos que consisten en dos círculos blancos etiquetados 1 y 2, círculos negros  $n_i$  (función de distribución singlete) y enlaces  $f$ , y no poseen círculos conectantes.

Los primeros términos del desarrollo se muestran en la figura 1.2 . La función  $c(1,2)$  es de más corto alcance que  $h(1,2)$  como se deduce del hecho de que los diagramas de  $c(1,2)$  son como mínimo doblemente conexos mientras que los de  $h(1,2)$  pueden ser simplemente conexos. . La Eq.(1.32) es útil solo si se puede encontrar una relación entre  $c(1,2)$  y  $h(1,2)$  , denominada relación de cierre , en cuyo caso la Eq.(1.32) se convierte en una ecuación integral no lineal para  $h(1,2)$  .

Definamos ahora, la función serie  $s(1,2)$  , la función puente  $d(1,2)$  y la función paralela  $p(1,2)$  como :

$s(1,2)$  = Suma de todos los grafos que consisten en dos círculos blancos etiquetados 1 y 2 , al menos un círculo negro  $n_1$  ( función de distribución singlete ) y enlaces  $f$  . Los círculos blancos no están enlazados , no existen círculos de articulación , el par de círculos blancos no es un par de articulación y poseen al menos un círculo nodal .

$d(1,2)$  = Suma de todos los grafos que consisten en dos círculos blancos etiquetados 1 y 2 , al menos un círculo negro  $n_1$  ( función de distribución singlete ) y enlaces  $f$  . Los círculos blancos no están enlazados , no existen círculos de articulación , el par de círculos blancos no es un par de articulación y no poseen círculo nodal .

$p(1,2)$  = Suma de todos los grafos que consisten en dos círculos blancos etiquetados 1 y 2 , al menos un círculo negro  $n_1$  (función de distribución singlete ) y enlaces  $f$  . Los círculos blancos no están enlazados , no existen círculos de articulación y el par de círculos blancos es un par de articulación .

Con las anteriores definiciones pueden deducirse las siguientes relaciones<sup>3,4</sup> :

$$y(1,2) = 1 + s(1,2) + d(1,2) + p(1,2) \quad (1.33)$$



$$c(1,2) = h(1,2) - \ln( h(1,2) + 1 ) - \beta u(1,2) + d(1,2) \quad (1.34)$$

$$c(1,2) = f(1,2) y(1,2) + p(1,2) + d(1,2) \quad (1.35)$$

Las ecuaciones (1.33)-(1.35) son exactas y no contienen aproximación ninguna. Las aproximaciones de Percus-Yevick<sup>8</sup> (PY), cadena hiperreticulada (HNC)<sup>9</sup> y cadena hiperreticulada de referencia<sup>10</sup> (RHNC) consisten en :

$$\text{PY} \quad p(1,2) + d(1,2) = 0 \quad (1.36)$$

$$\text{HNC} \quad d(1,2) = 0 \quad (1.37)$$

$$\text{RHNC} \quad d(1,2) = d_0(1,2) \quad (1.38)$$

donde  $d_0(1,2)$  es la función puente de un sistema de referencia. La relación de cierre de la ecuación de Ornstein-Zernike se escribe según estas aproximaciones como :

$$\text{PY} \quad c(1,2) = f(1,2) y(1,2) \quad (1.39)$$

$$\text{HNC} \quad c(1,2) = h(1,2) - \ln( h(1,2) + 1 ) - \beta u(1,2) \quad (1.40)$$

$$\text{RHNC} \quad c(1,2) = h(1,2) - \ln( h(1,2) + 1 ) - \beta u(1,2) + d_0(1,2) \quad (1.41)$$

Como se deduce de (1.33), (1.36) y (1.37) la aproximación PY suprime más términos que la aproximación HNC en el desarrollo de la función de correlación indirecta. A pesar de esto PY no es necesariamente inferior a HNC pues los signos de  $p(1,2)$  y  $d(1,2)$  pueden ser diferentes y existir cierta cancelación de errores. Sin duda de las tres aproximaciones (PY,HNC,RHNC) , la RHNC es la que mejor resultados ha dado para fluidos esféricos. Para fluidos no esféricos es también superior a las otras dos siempre que se conozca la función puente de un sistema de referencia de anisotropía parecida al estudiado.

Cualquiera de las ecuaciones (1.39)-(1.41) sustituidas en la ecuación OZ constituyen una ecuación integral no lineal para la función  $h(1,2)$ .

En el espacio de Fourier la ecuación OZ puede escribirse como<sup>6</sup> :

$$\underline{h}(1,2) = \underline{c}(1,2) + n \int \underline{c}(1,3) \underline{h}(2,3) d\omega_3 \quad (1.42)$$

en donde el subrayado en  $\underline{h}(1,2)$  o  $\underline{c}(1,2)$  indica que estamos en el espacio de Fourier.

La resolución numérica de la ecuación de OZ para un fluido molecular bien en espacio real o en el espacio de Fourier es difícil debido a la elevada dimensión del integrando en la ecuaciones (1.32) o (1.42). Un método de simplificar numéricamente este problema es utilizar los desarrollos en invariantes rotacionales o armónicos esféricos descritos en la sección anterior. De este modo la ecuación de OZ se escribe en el espacio de Fourier para un fluido no lineal como<sup>6</sup> :

Marco de laboratorio

$$\begin{aligned} \underline{h}_{1_1 1_2 1}^{n_1 n_2}(k) &= \underline{c}_{1_1 1_2 1}^{n_1 n_2}(k) + 1/(4\pi)^{1/2} n \sum_{1_3 n_3} \sum_{1' 1''} \underline{c}_{1_1 1_3 1'}^{n_1 n_3}(k) \\ &\times \underline{h}_{1_3 1_2 1''}^{n_3 n_2}(k) (-1)^{(1_1 + 1_2 + 1_3 + n_3)} \frac{(21' + 1)(21'' + 1)}{(21_3 + 1)} \\ &\times \begin{pmatrix} 1' & 1'' & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1_1 & 1_2 & 1 \\ 1' & 1' & 1_3 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (1.43)$$

Marco molecular

$$\begin{aligned} \underline{h}_{1_1 1_2 m}^{n_1 n_2}(k) &= \underline{c}_{1_1 1_2 m}^{n_1 n_2}(k) + n (-1)^m \sum_{1_3 n_3} (-1)^{n_3} (21_3 + 1)^{-1} \\ &\times \underline{h}_{1_3 1_2 m}^{n_3 n_2}(k) \underline{c}_{1_1 1_3 m}^{n_1 n_3}(k) \end{aligned} \quad (1.44)$$

donde los símbolos  $\begin{pmatrix} \end{pmatrix}$  y  $\begin{pmatrix} \end{pmatrix}$  se refieren a coeficientes  $3j$  y  $6j$  respectivamente<sup>6</sup>. En el caso de moléculas lineales las anteriores expresiones se reducen a :

Marco de laboratorio

$$h_{1_1 1_2 1}(k) = \varepsilon_{1_1 1_2 1}(k) + 1/(4\pi)^{-3/2} n \sum_{1_3 1' 1''} \varepsilon_{1_1 1_3 1'}(k) (21'+1) \\ (21''+1) h_{1_3 1_2 1''}(k) (-1)^{(1_1+1_2+1_3)} \begin{pmatrix} 1' & 1'' & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1_1 & 1_2 & 1 \\ 1'' & 1' & 1_3 \end{pmatrix} \quad (1.45)$$

Marco molecular

$$h_{1_1 1_2 m}(k) = \varepsilon_{1_1 1_2 m}(k) + 1/(4\pi)^{1/2} n (-1)^m \\ \times \sum_{1_3} h_{1_3 1_2 m}(k) \varepsilon_{1_1 1_3 m}(k) \quad (1.46)$$

En la resolución práctica de las ecuaciones (1.43)-(1.46) el desarrollo infinito es truncado en un cierto orden. Un esquema de la resolución de la OZ para lineales dentro de este formalismo podría ser<sup>11</sup>:

Espacio  $r$

Espacio  $k$

1. Solución inicial de  $h_{1_1 1_2 m}(r)$
2. Cálculo de  $c_{1_1 1_2 m}(r)$  a partir de la relación de cierre.
3. Cálculo de  $c_{1_1 1_2 1}(r)$ .
4.  $c_{1_1 1_2 1}(r)$  Transformada de Hankel  $c_{1_1 1_2 1}(k)$
5. Cálculo de  $c_{1_1 1_2 m}(k)$
6. Nuevo valor de  $h_{1_1 1_2 m}(k)$  a partir de la ecuación OZ en el espacio  $k$ .
7. Cálculo de  $h_{1_1 1_2 1}(k)$ .
8.  $h_{1_1 1_2 1}(r)$  Transformada de Hankel inversa  $h_{1_1 1_2 1}(k)$
9. Cálculo del nuevo valor de  $h_{1_1 1_2 m}(r)$  comprobación de convergencia, y si el proceso no ha convergido vuelta al punto 1.

Este algoritmo ha sido ya aplicado a varios modelos lineales con buenos resultados. Sin embargo el tiempo de cálculo de resolución de la OZ para un estado termodinámico, esto es para una temperatura y

densidad, es alto . La determinación del diagrama de fase de una sustancia requiere típicamente alrededor de 300 estados termodinámicos. Por lo tanto la determinación del diagrama de fase de una molécula lineal mediante resolución de la OZ requeriría un tiempo de cálculo formidable con los ordenadores actuales . Para moléculas no lineales la situación es aún peor puesto que el numero de coeficientes necesarios en el desarrollo aumenta y la determinación de estos coeficientes es también más compleja dada la mayor dimensión del espacio.

Así pues podemos resumir diciendo, que el tiempo de cálculo necesario para la resolución de la OZ en un estado termodinámico dado (  $n$  y  $T$  ) es del orden de unos pocos segundos para sistemas esféricos , del orden de algunas horas para sistemas lineales y para no lineales es probablemente un orden de magnitud mayor .

Para la determinación de la estructura en sistemas lineales y muy especialmente en sistemas no lineales se hace necesario encontrar algún tipo de teoría que aunque resulte menos precisa que la resolución de la OZ , resulte más rápida y sea aún capaz de dar una descripción razonable de la estructura del fluido en estudio. En la próxima sección describiremos la teoría RAM que camina en este sentido, relacionando la estructura del sistema anisótropo de interés con la de un fluido esférico equivalente cuya estructura es fácil y rápidamente obtenible mediante resolución de la OZ.

#### 1.4 TEORIAS DE PERTURBACIONES PARA LIQUIDOS MOLECULARES

Una de las aproximaciones de mayor éxito en el estudio de fluidos simples son las teorías de perturbaciones. Su fundamento descansa en el hecho de que a altas densidades las fuerzas repulsivas determinan la estructura del fluido<sup>12</sup>, con lo que si se conoce la estructura y la termodinámica de un fluido puramente repulsivo , las fuerzas atractivas pueden tratarse como perturbación. Estas teorías pueden extenderse a líquidos moleculares . Daremos a continuación una visión de aquellas que utilizaremos posteriormente en nuestro desarrollo teórico. Desarrollaremos primero el formalismo general, del cual surgen las diversas versiones de teorías de perturbaciones.

#### 1.4.1 FORMALISMO GENERAL

Buscamos una función  $u(1,2,\lambda)$  tal que :

$$u(1,2,\lambda=0) = u_0(1,2) \quad (1.47)$$

$$u(1,2,\lambda=1) = u(1,2) \quad (1.48)$$

Definamos ahora  $S[u]$  como una función en principio arbitraria de  $u$  y definamos  $S[u(1,2,\lambda)]$  como una mezcla lineal de  $S[u_0(1,2)]$  y  $S[u(1,2)]$  según la expresión :

$$S[u(1,2,\lambda)] = S[u_0(1,2)] + \lambda (S[u(1,2)] - S[u_0(1,2)]) \quad (1.49)$$

Si la función  $S[u]$  posee inversa, es decir si existe  $S^{-1}[u]$  entonces la ecuación (1.49) no solo define  $S[u(1,2,\lambda)]$  sino que permite también definir  $u(1,2,\lambda)$  para valores de  $\lambda$  entre 0 y 1. Es inmediato comprobar en la expresión (1.49) que cuando  $\lambda=0$  entonces  $u(1,2,\lambda=0) = u_0(1,2)$  (sistema de referencia) y cuando  $\lambda=1$  entonces  $u(1,2,\lambda=1) = u(1,2)$  (potencial total) de acuerdo a las ecuaciones (1.47) y (1.48). La expresión (1.49) permite por lo tanto definir  $u(1,2,\lambda)$  para valores de  $\lambda$  entre 0 y uno. Una teoría de perturbaciones se caracteriza por :

- La elección de  $S$
- La elección de  $u_0(1,2)$

Desarrollemos el formalismo sin especificar  $S$  o  $u_0(1,2)$ . La energía libre de Helmholtz viene dada en el colectivo canónico por :

$$A(u(1,2,\lambda)) = -k T \ln Z(u(1,2,\lambda)) \quad (1.50)$$

$$A(\lambda) = -k T \ln Z(\lambda) \quad (1.51)$$

Desarrollando en serie de Taylor en torno a  $\lambda=0$ , obtenemos para  $\lambda=1$ :

$$A = A_{\lambda=0} + \left( \frac{dA}{d\lambda} \right)_{\lambda=0} + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2 A}{d\lambda^2} \right)_{\lambda=0} + \dots = A_0 + A_1 + A_2 + \dots \quad (1.52)$$

donde  $A_0$  es la energía libre del sistema de referencia,  $A_1$  el primer término de perturbación,  $A_2$  el segundo y así sucesivamente. Teniendo ahora en cuenta que<sup>13</sup>:

$$u'(1,2) = \left( \frac{\partial u(1,2,\lambda)}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=0} = \frac{S[u(1,2)] - S[u_0(1,2)]}{\left( \frac{\partial S}{\partial u} \right)_{u=u_0}} \quad (1.53)$$

$$u''(1,2) = \left( \frac{\partial^2 u(1,2,\lambda)}{\partial \lambda^2} \right)_{\lambda=0} = \frac{\left( \frac{\partial^2 S}{\partial u^2} \right)_{u=u_0} u'^2(1,2)}{\left( \frac{\partial S}{\partial u} \right)_{u=u_0}} \quad (1.54)$$

se obtiene para  $A_1$  y  $A_2$ :

$$A_1 = (n^2/2) \int g_0(1,2) u'(1,2) d1 d2 \quad (1.55)$$

$$\begin{aligned} A_2 = & \beta (n^2/2) \int g_0(1,2) (\beta u'^2(1,2) - u''(1,2)) d1 d2 \\ & - \beta (n^3/2) \int g_0(1,2,3) u'(1,2) (u'(1,3) + u'(2,3)) d1 d2 d3 \\ & - \beta (n^4/4) \int (g_0(1,2,3,4) - g_0(1,2)g_0(3,4)) u'(1,2)u'(3,4) d1 d2 d3 d4 \\ & - n^2/(4N) \left( \frac{\partial n}{\partial p} \right)_0 \left( \frac{\partial}{\partial n} \int n^2 g_0(1,2) u'(1,2) d1 d2 \right)^2 \end{aligned} \quad (1.56)$$

donde  $g_0$  es la función de correlación del sistema de referencia. Del mismo modo, la función de correlación indirecta  $y(1,2)$  puede desarrollarse en torno a  $\lambda=0$  y obtenemos hasta primer orden en  $\lambda$ :

$$\begin{aligned} y(1,2) = & y_0(1,2) - e^{(-\beta u_0(1,2))} \left( \beta n \int g_0(1,2,3) (u'(1,3) + u'(2,3)) d3 \right. \\ & + \beta (n^2/2) \int (g_0(1,2,3,4) - g_0(1,2)g_0(3,4)) u'(3,4) d3 d4 \\ & \left. - 1/(2N) \left( \frac{\partial n}{\partial p} \right)_0 \left( \frac{\partial}{\partial n} (n^2 g_0(1,2)) \right) \left( \frac{\partial}{\partial n} \int n^2 g_0(3,4) u'(3,4) d3 d4 \right) \right) \end{aligned} \quad (1.57)$$

Las ecuaciones (1.52) y (1.55)-(1.57) constituyen las fórmulas generales del esquema de perturbaciones. Las diversas teorías de

perturbaciones surgen según la elección de  $S$  y  $u_0$ . Conviene definir un potencial de perturbación  $u_1$  según :

$$u_1(1,2) = u(1,2) - u_0(1,2) \quad (1.58)$$

A continuación daremos 4 esquemas de perturbaciones diferentes , agrupándolos según que el sistema de referencia sea anisótropo o esférico. Concluiremos con un esquema mixto , que denominaremos esquema de Bochum , que hace uso de un sistema de referencia anisótropo para las propiedades termodinámicas y de uno esférico para la estructura .

#### 1.4.2 TEORIAS DE PERTURBACIONES PARA FLUIDOS MOLECULARES CON SISTEMA DE REFERENCIA ANISOTROPO

En este apartado describiremos dos esquemas de perturbaciones en los cuales el sistema de referencia  $u_0(1,2)$  no posee simetría esférica . Estos dos esquemas, son el que denominaremos clásico y el esquema BLIP . Utilizaremos la nomenclatura definida en el apartado anterior 1.4.1 .

##### 1.4.2.1 TEORIA CLASICA O DE ALTA TEMPERATURA

La teoría clásica o de alta temperatura para fluidos moleculares es la extensión directa a fluidos no esféricos del primer desarrollo de perturbaciones (de ahí el nombre de teoría clásica) , realizado por Zwanzig<sup>14</sup> . La teoría clásica para fluidos moleculares realiza la siguiente elección de  $S[u]$  y  $u_0(1,2)$  :

$$S[u] = u \quad (1.59)$$

$$u_0(1,2) = \text{Potencial no esférico a elegir} \quad (1.60)$$

Con esta elección de  $S$  y  $u_0(1,2)$  se obtiene hasta primer orden en el desarrollo de  $A$  :

$$A = A_0 + N \quad n / 2 \quad \int g_0(1,2) u_1(1,2) dr_{12} d\omega_1 d\omega_2 \quad (1.61)$$

La elección de  $u_0(1,2)$  en (1.60) suele basarse en tres criterios

básicos :

- a) Que permita una rápida convergencia del desarrollo en serie de  $A$ , o lo que es equivalente, que la estructura del sistema que interacciona según  $u_0(1,2)$  sea muy parecida a la de  $u(1,2)$ .
- b) Que las propiedades termodinámicas del sistema de referencia ( $u_0(1,2)$ ) sean fáciles de calcular.
- c) Que sea posible determinar la estructura del sistema de referencia.

#### 1.4.2.2 TEORIA BLIP

La teoría BLIP<sup>4</sup> realiza la siguiente elección de  $S$  y  $u_0(1,2)$  :

$$S[u] = e^{(-\beta u)} \quad (1.62)$$

$$u_0(1,2) = \text{Potencial no esférico que anule el término } A_1 \quad (1.63)$$

$$A_1 = -n N / (2\beta) \int y_0(1,2) (e^{(-\beta u(1,2))} - e^{(-\beta u_0(1,2))}) dr_{12} d\omega_1 d\omega_2 \quad (1.64)$$

La teoría BLIP suele utilizarse para relacionar un potencial puramente repulsivo de corto alcance con un sistema duro equivalente ya que entonces la diferencia en el factor de Boltzmann del sistema repulsivo y duro es diferente de cero solo en un dominio reducido de distancias y orientaciones relativas.

El desarrollo BLIP también puede concebirse como un desarrollo de Taylor funcional de la energía libre sobre el factor de Boltzmann del sistema de referencia :

$$A \approx A_0 + \int \frac{\delta A}{\delta e(1,2)} (e^{(-\beta u(1,2))} - e^{(-\beta u_0(1,2))}) d1 d2 + \dots \quad (1.65)$$

en el que se define el potencial de referencia anulando el término de primer orden. Puesto que :

$$\frac{\delta A}{\delta e(1,2)} = - n N y(1,2) / (2\beta) \quad (1.66)$$

sustituyendo (1.66) en el integrando de (1.65) recuperamos la expresión (1.64) mostrando la identidad de ambos tratamientos.



### 1.4.3 TEORIAS DE PERTURBACIONES PARA FLUIDOS MOLECULARES CON SISTEMA DE REFERENCIA ESFERICO

En estos tratamientos se escoge un sistema de referencia que posee simetría esférica con lo que  $u_0(1,2)$  depende únicamente de  $r_{12}$  con lo que tenemos  $u_0(r_{12})$ . Dos tratamientos pueden definirse dentro de esta filosofía, el dado por Pople-Gubbins y el tratamiento RAM.

#### 1.4.3.1 TEORIA DE POPLE-GUBBINS

En esta teoría se escoge<sup>15,16</sup> :

$$S(u) = u \quad (1.67)$$

$$u_0 = \text{Potencial esférico } u_0(r_{12}) \text{ tal que anula el término } A_1 \quad (1.68)$$

Con las condiciones (1.67) y (1.68) sustituidas en (1.55)  $u_0(r_{12})$  viene dado por :

$$u_0(r_{12}) = \int u(1,2) d\omega_1 d\omega_2 = \langle u(1,2) \rangle_{\omega_1 \omega_2} \quad (1.69)$$

Con las elecciones (1.67)-(1.69) los términos  $A_2$  y  $A_3$  se simplifican considerablemente. El desarrollo de  $A$  queda :

$$A = A_0 + (A_1=0) + A_2 + A_3 + \dots \quad (1.70)$$

Esta teoría es especialmente conveniente para fluidos de forma esférica o casi esférica cuya anisotropía provenga de términos multipolares que siempre pueden ser expresados mediante unos pocos armónicos esféricos. Cuando la molécula tiene forma marcadamente no esférica esta teoría no da buenos resultados.

#### 1.4.3.2 TEORIA RAM

En esta teoría se escoge<sup>17,18</sup> :

$$S(u) = e^{(-\beta u)} \quad (1.71)$$

$$u_0 = \text{Potencial esférico } u_0(r_{12}) \text{ tal que anula el término } A_1 \quad (1.72)$$

Con las condiciones (1.71) y (1.72) sustituidas en (1.55)  $u_0(r_{12})$  viene dado por :

$$u_0(r_{12}) = -1/\beta \ln \left[ \int e^{(-\beta u(1,2))} d\omega_1 d\omega_2 \right] = -1/\beta \ln \left[ \langle e^{(-\beta u(1,2))} \rangle_{\omega_1 \omega_2} \right] \quad (1.73)$$

El desarrollo de  $y(1,2)$  y de  $A$  queda dentro de la teoría RAM<sup>13</sup>:

$$\Delta e(1,j) = e^{(-\beta u(1,j))} - e^{(-\beta u_0(1,j))} \quad (1.74)$$

$$y(1,2) = y_0(r_{12}) + \delta y(1,2) \quad (1.75)$$

$$\delta y(1,2) = n \int y_0(r_1, r_2, r_3) (e_0(r_{13}) \Delta e(2,3) + e_0(r_{23}) \Delta e(1,3)) d3 \quad (1.76)$$

$$A = A_0 + (A_1=0) - n^2/(2\beta) \int \Delta e(1,2) \delta y(1,2) d1 d2 \quad (1.77)$$

En el caso de moléculas lineales el término  $\delta y(1,2)$  puede simplificarse , realizando un desarrollo en armónicos esféricos de  $\Delta e(1,j)$  , para dar<sup>13</sup> :

$$\delta y_0(1,2) = 2 \pi n y_0(r_{12}) \sum_{l>0} (2l+1)^{1/2} J_l(r_{12}) (P_l(\cos\theta_1) + P_l(\cos\theta_2)) \quad (1.78)$$

$$J_l(r_{12}) = \int_0^\infty r_{13}^2 y_0(r_{13}) e_{100}(r_{13}) dr_{13} \int_{-1}^{+1} P_l(x) h_0(t(x)) dx \quad (1.79)$$

$$t(x) = (r_{12}^2 + r_{13}^2 - 2 r_{12} r_{13} x)^{1/2} \quad (1.80)$$

donde  $P_l$  el polinomio de Legendre de orden  $l$ . La teoría RAM ha sido aplicada a modelos lineales, dando buenos resultados para la estructura. Cuando en la ecuación (1.75) se incluye únicamente el término  $y_0(r_{12})$  se denomina RAMY de orden 0 o RAMY0 , mientras que si se incluye el término  $\delta y(1,2)$  se denomina RAMY de orden 1 o RAMY1. Los mejores resultados a la estructura se obtienen mediante la expresión :

$$g(1,2) = g_{000}^{\text{RAMY0}}(r) [g(1,2) / g_{000}^{\text{RAMY1}}(r)] = g_0^{\text{RAMY1}}(r) [g(1,2) / g_{000}^{\text{RAMY1}}(r)] \quad (1.81)$$

#### 1.4.4 TEORIA DE PERTURBACIONES DE BOCHUM

La teoría de perturbaciones desarrollada en Bochum<sup>19,20,21</sup> (Alemania) es una mezcla de las presentadas en secciones anteriores y será presentada con más detalle en el capítulo 3 .

La teoría de Bochum realiza un desarrollo de perturbaciones clásico de la energía libre ( ver sección 1.4.2.1 ) , incluyendo todas las fuerzas repulsivas en el sistema de referencia<sup>22</sup> . La energía libre del sistema de referencia  $A_0$  se obtiene a través de un desarrollo ELIP ( ver sección 1.4.2.2 ) en torno a un sistema duro también anisótropo . Por último la estructura del sistema de referencia anisótropo  $u_0(1,2)$  se obtiene a través de un desarrollo RAM de orden cero de la función de correlación indirecta ( ver sección 1.4.3.2 ) . Así pues la teoría de perturbaciones de Bochum es una combinación de los esquemas de perturbaciones previamente presentados .

#### 1.5 POTENCIALES INTERMOLECULARES

En los 4 apartados anteriores no hemos especificado la forma del potencial intermolecular. El cálculo de potenciales intermoleculares es un problema mecano-cuántico que implica la resolución de la ecuación de Schrödinger<sup>23,24</sup> . Para gases nobles existen ya buenos modelos de potencial basados en cálculos mecano-cuánticos<sup>25</sup> . Sin embargo para sistemas moleculares no existe aún casi ningún modelo de potencial basado en cálculos *ab-initio*<sup>26</sup> . Esta es la razón por la que en la mayoría de los estudios en fase condensada se utilizan potenciales intermoleculares empíricos. En este apartado definiremos brevemente el concepto de potencial intermolecular y describiremos brevemente los potenciales empíricos más utilizados en la literatura para fluidos moleculares.

##### 1.5.1 ORIGEN CUANTICO DEL POTENCIAL . POTENCIAL PAR Y DE TRES CUERPOS.

La energía total de un sistema de partículas se puede dividir en energía cinética y energía potencial . Se define la energía potencial de un sistema de  $N$  partículas como :

$$U(1,2,\dots,N) = E(1,2,\dots,N) - E(1) - E(2) \dots - E(N) \quad (1.82)$$

donde  $E(1,2,\dots,N)$  es la energía que resulta de resolver la ecuación de Schrödinger no dependiente del tiempo para una disposición espacial de las  $N$  moléculas y  $E(i)$  es la energía de la molécula  $i$  aislada. Se definen el potencial par  $u(1,2)$  y el potencial de tres cuerpos  $u(1,2,3)$  como :

$$u(1,2) = E(1,2) - E(1) - E(2) \quad (1.83)$$

$$u(1,2,3) = E(1,2,3) - u(1,2) - u(1,3) - u(2,3) - E(1) - E(2) - E(3) \quad (1.84)$$

Con las definiciones (1.82)-(1.84)  $U(1,2,\dots,N)$  puede escribirse :

$$U(1,2,\dots,N) = \sum_{1 < j} u(1,j) + \sum_{1 < j < k} u(1,j,k) + \dots \quad (1.85)$$

donde es una buena aproximación truncar el desarrollo en las fuerzas de tres cuerpos. Aproximadamente el 90-95% de la energía interna de un líquido corresponde al potencial par, mientras que el 5-10% restante corresponde a la contribución de tres cuerpos<sup>23</sup>. Muy poco o casi nada se sabe de  $u(1,j,k)$  para fluidos moleculares por lo que la mayoría de los tratamientos teóricos en líquidos utilizan un potencial par efectivo, que incorpora hasta cierto punto los efectos de tres cuerpos.

Existen dos clases de contribuciones diferentes al potencial par intermolecular, que son las contribuciones de corto alcance y las de largo alcance. Las de corto alcance son las fuerzas repulsivas debidas a la repulsión entre las nubes electrónicas y al principio de exclusión de Pauli y vienen en gran medida determinadas por la forma molecular. Las de largo alcance se clasifican a su vez en fuerzas dispersivas, electrostáticas y de inducción. El origen cuántico de estos tres tipos de fuerzas de largo alcance puede obtenerse empleando teoría cuántica de perturbaciones cuando las moléculas están muy alejadas entre sí<sup>24</sup>:

$$u(1,2) = \langle \psi_1^0 \psi_2^0 | W | \psi_1^0 \psi_2^0 \rangle + \sum_{i=1} \frac{\langle \psi_1^0 \psi_2^0 | W | \psi_1^i \psi_2^0 \rangle^2}{(E_1^0 - E_1^i)} +$$

$$\sum_{i=1} \frac{\langle \psi_1^0 \psi_2^0 | W | \psi_1^0 \psi_2^i \rangle^2}{(E_2^0 - E_2^i)} + \sum_{i=1} \sum_{j=1} \frac{\langle \psi_1^0 \psi_2^0 | W | \psi_1^i \psi_2^j \rangle^2}{(E_1^0 + E_2^0 - E_1^i - E_2^j)} \quad (1.86)$$

donde  $W$  es el operador que describe la interacción entre las cargas (núcleos y electrones) de la molécula 1 con las de la molécula 2,  $\psi_1^0$  es la función de onda en el estado fundamental de la molécula 1 y los sumatorios son sobre los estados excitados de cada molécula. En la ecuación (1.86) el símbolo  $\langle \rangle$  representa integración sobre las coordenadas de todos los electrones del sistema. El primer sumando en (1.86) representa la contribución electrostática, los dos siguientes la contribución de inducción y el último es la contribución dispersiva. El potencial par es muy pequeño frente a las energías de las moléculas aisladas, lo que provoca que su determinación mediante cálculos cuánticos sea muy difícil. La mayoría de los estudios de materia condensada utilizan modelos empíricos de potencial que contengan los rasgos fundamentales de este. En la siguiente sección describiremos algunos de ellos.

### 1.5.2 MODELOS EMPÍRICOS DE POTENCIAL

Los modelos empíricos de potencial para fluidos moleculares suelen construirse, tomando una función empírica para describir el efecto de las fuerzas de corto alcance (CA) (forma molecular) y dispersivas (D), y cuando el fluido es polar añadiendo la contribución electrostática (E) y de inducción (I). Habitualmente la contribución de inducción es la más pequeña de todas por lo que suele despreciarse frente a las otras. El potencial par intermolecular se escribe entonces:

$$u(1,2) = u_{CA,D}(1,2) + u_E(1,2) \quad (1.87)$$

Describiremos a continuación las alternativas más comunes para  $u_{CA,D}$  y  $u_E$ .

### 1.5.2.1 MODELOS EMPIRICOS PARA FUERZAS DE CORTO ALCANCE Y DISPERSIVAS

Existen tres grandes familias de potenciales empíricos para tratar la forma molecular y las fuerzas dispersivas, que son, el modelo gaussiano, el modelo site-site, y el modelo de Kihara. A continuación los describiremos brevemente.

#### A) Modelo gaussiano

El modelo gaussiano se basa en suponer una función de densidad de carga de forma gaussiana axialmente simétrica y que a cortas distancias el potencial intermolecular es proporcional al volumen de solapamiento entre las densidades de carga de las dos moléculas. A partir de aquí y de algunas aproximaciones adicionales se obtienen las dos versiones principales de este modelo, que son la dada por Berne y Pechukas<sup>27</sup> (BP) y la denominada GOCE<sup>28</sup> que vienen dadas respectivamente por:

$$u(1,2) = 4 \epsilon(\omega_1, \omega_2) \left[ (\sigma(\omega_1, \omega_2)/r)^{12} - (\sigma(\omega_1, \omega_2)/r)^6 \right] \quad (1.88)$$

$$(\sigma/\sigma_0)^2 = \left[ 1 - \chi \frac{\cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2 - 2 \chi \cos \theta_1 \cos \theta_2 (u_1 \cdot u_2)}{1 + \chi^2 (u_1 \cdot u_2)^2} \right]^{-1} \quad (1.89)$$

$$\epsilon(\omega_1, \omega_2) = \epsilon_0 (1 - \chi^2 (u_1 \cdot u_2)^2)^{-1/2} \quad (\text{BP}) \quad (1.90)$$

$$\epsilon(\omega_1, \omega_2) = \epsilon_0 \quad (\text{GOCE}) \quad (1.91)$$

donde  $\chi = (\kappa^2 - 1)/(\kappa^2 + 1)$  siendo  $\kappa$  el cociente de la distancia entre los centros moleculares a la que el potencial se hace cero para la orientación relativa alineada y la distancia entre los centros moleculares a la que el potencial se hace cero para la orientación relativa paralela.

El modelo de Gay Berne<sup>29</sup> utiliza una expresión ligeramente diferente dada por:

$$u(1,2) = 4 \epsilon(r|\omega_1, \omega_2) \left[ (1/(r - \sigma(\omega_1, \omega_2) + 1))^{12} - (1/(r - \sigma(\omega_1, \omega_2) + 1))^6 \right] \quad (1.92)$$

donde  $\epsilon(r/r_0, \omega_1, \omega_2)$  intenta reproducir los valores del mínimo de potencial para una molécula de cuatro centros Lennard-Jones lineal.

Los modelos anteriores valen para geometrías prolatas y oblatas. La forma de la molécula es elipsoidal en el caso de moléculas prolatas. El mínimo del potencial depende de la orientación relativa molecular, excepto en la versión GOCE para la que es independiente. Un inconveniente de este modelo es que no sirve para describir formas moléculas diferentes de la prolata o oblata, y por lo tanto no es válido para describir la forma de moléculas angulares, tetraédricas, o de otras geometrías.

### B) Modelo centro-centro (site-site)

En este modelo se describe la interacción molecular mediante una suma de interacciones entre sites. Los sites pueden representar átomos o grupos de átomos. En el caso de átomos la posición de los sites coincide en general con la de los núcleos atómicos. Cuando el site representa un grupo de átomos entonces la posición del site puede considerarse como un parámetro más a determinar. Generalmente se elige una Lennard-Jones (LJ) del tipo 12-6 para representar la interacción site-site. Así pues obtenemos<sup>6</sup>:

$$u(1,2) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} 4 \epsilon_{\alpha\beta} \left[ \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}} \right)^6 \right] \quad (1.93)$$

donde los índices  $\alpha, \beta$  indican sumatorio sobre los sites de las moléculas 1 y 2, respectivamente, y  $r_{\alpha\beta}$  es la distancia entre dichos sites. El valor del mínimo del potencial varía de una orientación relativa a otra aunque esta dependencia orientacional no es necesariamente correcta.

### C) Modelo de Kihara

En este modelo el potencial depende únicamente de la distancia mínima  $\rho$  entre los cores moleculares. Los cores moleculares se definen de tal modo que describan correctamente la forma molecular. Estos cores pueden o no ser convexos. La forma del potencial viene dada por<sup>30</sup>:

$$u(1,2) = u^K = 4 \epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{\rho(r, \omega_1, \omega_2)} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{\rho(r, \omega_1, \omega_2)} \right)^6 \right] \quad (1.94)$$

donde hemos escrito  $\rho(r, \omega_1, \omega_2)$  para recordar que  $\rho$  es función de la distancia entre los centros de masas y de la orientación relativa de las moléculas. El valor del mínimo de potencial es independiente de la orientación relativa y vale siempre  $-\epsilon$ . Además este mínimo se alcanza

siempre para  $\rho=2^{1/6}\sigma$ . Sin embargo el valor de  $r$  en el que se alcanza el mínimo depende de la orientación relativa.

En el pasado se ha utilizado el potencial de Kihara tomando cores convexos, debido a que esto presenta dos ventajas importantes. La primera es que el segundo coeficiente del virial resulta entonces muy sencillo de calcular como una suma de funciones gamma<sup>2,31</sup>. La segunda, es que, como veremos en la sección 1.6, toda la termodinámica del fluido se puede escribir entonces en términos de la función de mínimas distancias  $g(\rho)$ . Sin embargo existen también dos objeciones importantes. La primera es que la forma de muchas moléculas no es convexa, como por ejemplo las moléculas angulares. La segunda es que por el momento no existe una aproximación teórica capaz de dar  $g(\rho)$  con suficiente precisión.

Tomaremos por lo tanto la ecuación (1.94) como nuestra definición de potencial de Kihara, pues mantiene los ingredientes principales de la formulación original de Kihara, esto es, mínimo de potencial independiente de la orientación relativa y dependencia del potencial únicamente de  $\rho$ , aunque, a diferencia de éste, permitiremos cores moleculares convexos y no convexos. Esto nos permite una descripción más flexible de la forma molecular.

### 1.5.2.2 DESCRIPCION DE LA CONTRIBUCION ELECTROSTATICA

La contribución electrostática puede evaluarse realizando un desarrollo en serie del operador  $W$  de interacción electrostática intermolecular y tomando algunos de los términos del desarrollo.

Si se realiza el desarrollo en coordenadas cartesianas la interacción electrostática queda descrita en términos de la interacción entre los tensores multipolares cartesianos.

Se define el tensor multipolar cartesiano  $Q_l$  de una molécula con una distribución de carga  $q(r)$  como<sup>6</sup>:

$$Q_l = (-i)^{l+1} / l! \int q(r) r^{2l+1} T_l(r) dr \quad (1.95)$$

$$T_l(r) = \nabla^l (1/r) = \nabla_1 \nabla_2 \dots \nabla_l (1/r) \quad (1.96)$$

En términos de estos tensores de traza nula la energía



electrostática puede expresarse como :

$$u_E = \sum_{l_1 l_2} u_{l_1 l_2} = \sum_{l_1} \sum_{l_2} \frac{(-1)^{l_1}}{(2l_1-1)!! (2l_2-1)!!} Q_{l_1} \cdot T^{(l_1+l_2)}_{l_1} \cdot Q_{l_2} \quad (1.97)$$

donde el  $\cdot$  indica contracción total del tensor y donde los tensores están calculados dentro del marco de laboratorio. Una carga viene representada por un tensor de orden 0 es decir por un escalar, un dipolo por un tensor de orden 1 es decir por un vector y un cuadrupolo por un tensor de orden 2 es decir por una matriz de 3x3. Para moléculas con simetría axial , solo existe una componente independiente en el tensor multipolar dentro del marco molecular ( tomando como eje z el eje molecular ) . Esta componente independiente es la que suele denominarse el multipolo de orden l de la molécula . Así hablamos del dipolo  $\mu$  , del cuadrupolo Q . Así para  $\mu$  y Q obtenemos :

$$\mu = \int q(r) z \, dr \quad (1.98)$$

$$Q = 1/2 \int q(r) ( 3 z^2 - r^2 ) \, dr \quad (1.99)$$

Para moléculas con simetría axial la energía electrostática dipolo-dipolo  $u_{DD}$  ( $l_1=1, l_2=1$  en (1.97)) y la energía cuadrupolo-cuadrupolo  $u_{QQ}$  ( $l_1=2, l_2=2$  en (1.97) ) vienen dadas dentro del marco molecular (r define el eje z) como<sup>32</sup> :

$$u_{DD} = - \mu^2 / r^3 ( 2 \cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2) ) \quad (1.100)$$

$$u_{QQ} = 3Q^2 / (4r^5) ( 1 - 5 ( \cos^2\theta_1 + \cos^2\theta_2 ) + 17 \cos^2\theta_1 \cos^2\theta_2 + 2 \sin^2\theta_1 \sin^2\theta_2 \cos^2(\phi_1 - \phi_2) - 16 \sin\theta_1 \cos\theta_1 \sin\theta_2 \cos\theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2) ) \quad (1.101)$$

El desarrollo multipolar se trunca generalmente tomando solo los primeros términos y despreciando el resto lo cual es una buena aproximación a distancias intermoleculares grandes donde el desarrollo converge con rapidez. Sin embargo a distancias cortas existen diferencias entre la interacción electrostática cuadrupolar dada por (1.101) y la interacción que se da entre dos distribuciones de carga de simetría

cuadrupolar ( la distribución de carga presenta simetría cuadrupolar) .La diferencia se debe a que los términos despreciados en el desarrollo multipolar no son despreciables a distancias pequeñas. Cuando se describe la interacción entre dos distribuciones de carga mediante las ecuaciones (1.100) o (1.101) a distancias grandes y pequeñas se habla de dipolo ideal y cuadrupolo ideal ,respectivamente.

## 1.6 TERMODINAMICA DE FLUIDOS DE KIHARA

Cuando el potencial total del sistema  $U(1,2,...,N)$  puede describirse como una suma de potenciales pares aditivos , entonces la energía interna y la presión pueden obtenerse como :

$$E = N k T^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} + U^{res} \quad (1.102)$$

$$Z = pV/NkT = 1 + Z^{res} \quad (1.103)$$

$$U^{res}/N = n/2 \int u(1,2) g(1,2) dr_{12} d\omega_1 d\omega_2 \quad (1.104)$$

$$Z^{res} = - n/(6kT) \int \left( \frac{\partial u(1,2)}{\partial r_{12}} \right)_{\omega_1 \omega_2} g(1,2) r_{12} dr_{12} d\omega_1 d\omega_2 \quad (1.105)$$

Las ecuaciones (1.102)-(1.105) son aplicables a cualquier potencial intermolecular. Cuando se utiliza el potencial de Kihara y el core molecular es convexo ( ver Apéndice A ) , se puede hacer un cambio de coordenadas de  $(r_{12}, \omega_1, \omega_2)$  a  $(\rho, \theta, \phi, \omega_1, \omega_2)$ <sup>33</sup>. El significado de  $\rho, \theta, \phi$  se aclara en la figura 1.4 .Tanto el potencial como las funciones de correlación son entonces independientes de  $\omega_1$  , que como está normalizado a la unidad desaparece de la integración . Para  $\omega_{12}$  podemos tomar los mismos angulos de Euler (normalizados a la unidad) que definían  $\omega_2$  con la diferencia de que ahora la molecula 1 esta en el origen y con orientación fija. La expresión de  $r_{12}$  como función de  $(\rho, \theta, \phi)$  es<sup>33</sup> (ver figura 1.4) :

$$r_{12} = r_1(\theta, \phi) + \rho \mu(\theta, \phi) - r_2(\theta, \phi) \quad (1.106)$$

El Jacobiano de la transformación entre  $r_{12}$  y  $(\rho, \theta, \phi)$  es un

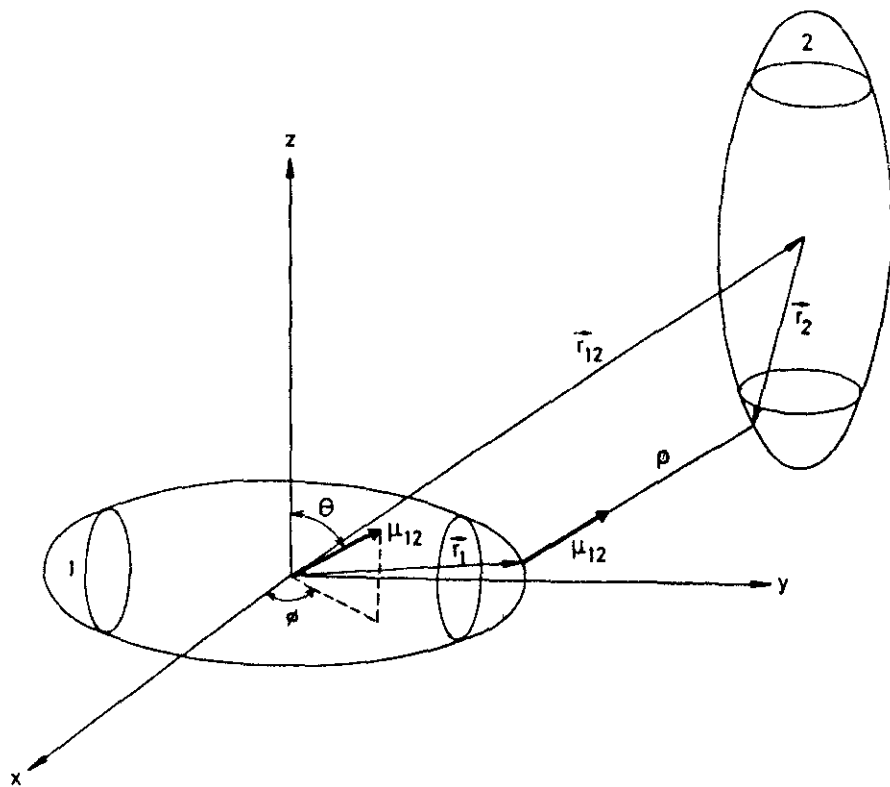


Figura 1.4

determinante de 3x3 . Puesto que todo determinante de 3x3 puede interpretarse como el producto mixto de tres vectores y teniendo en cuenta que la derivada parcial de  $r_{12}$  respecto a  $\rho$  ( permaneciendo  $\theta$  y  $\phi$  constantes ) es el vector  $\mu$  , entonces el elemento de volumen  $dr_{12}$  puede escribirse como<sup>33</sup> :

$$dr_{12} = \mu \cdot \left[ \left( \frac{\partial r_{12}}{\partial \theta} \right)_{\rho, \phi} \times \left( \frac{\partial r_{12}}{\partial \phi} \right)_{\rho, \theta} \right] d\rho d\theta d\phi \quad (1.107)$$

Siendo  $\mu$  un vector unitario en la dirección de la mínima distancia entre los cores. Llevando (1.107) a las ecuaciones (1.104) y (1.105) se obtiene<sup>34,35</sup> :

$$U^{\text{res}}/N = n/2 \int g(\rho) u(\rho) S_{c+p+c} d\rho \quad (1.108)$$

$$Z^{\text{res}} = -n/(6kT) \int \langle r_{12} \cdot \mu \rangle_{\rho} g(\rho) \left( \frac{du(\rho)}{d\rho} \right) S_{c+p+c} d\rho \quad (1.109)$$

$S_{c+p+c}$  es la superficie promediada sobre todas las orientaciones relativas del cuerpo que genera el centro del core de la molécula 2 cuando se mueve alrededor de la molécula 1 manteniendo la orientación relativa y la distancia entre los cores  $\rho$  constante<sup>36</sup> . En el apéndice A se da su definición matemática así como las fórmulas para su cálculo. El símbolo  $\langle \rangle_{\rho}$  indica un promedio canónico , manteniendo la distancia entre cores  $\rho$  constante. Por último la función  $g(\rho)$  se denomina función de distancias mínimas y representa el promedio de la función de correlación par sobre todas las distancias y orientaciones relativas que mantienen una mínima distancia  $\rho$  dada. Su definición matemática es<sup>37</sup> :

$$g(\rho) = \frac{\int g(1,2) \mu \cdot \left[ \left( \frac{\partial r_{12}}{\partial \theta} \right) \times \left( \frac{\partial r_{12}}{\partial \phi} \right) \right] d\theta d\phi}{\int \mu \cdot \left[ \left( \frac{\partial r_{12}}{\partial \theta} \right) \times \left( \frac{\partial r_{12}}{\partial \phi} \right) \right] d\theta d\phi} \quad (1.110)$$

De acuerdo a las ecuaciones (1.108) y (1.109) la contribución del potencial a la energía interna y a la presión puede escribirse en términos de una integral monodimensional , y para su evaluación es necesario conocer únicamente  $g(\rho)$  y  $\langle r_{12} \cdot \mu \rangle_{\rho}$  . Las ecuaciones (1.108)

y (1.109) guardan gran similitud con las ecuaciones que determinan la contribución del potencial a  $E$  y  $p$  para un potencial de simetría esférica. Sin embargo la determinación de  $g(\rho)$  no es sencilla, y aunque existen algunos tratamientos teóricos que tratan de obtenerla<sup>34,38,39</sup>, los resultados no son del todo satisfactorios. Por el momento los tratamientos teóricos basados en la determinación de  $g(\rho)$ , obtienen esta, bien a partir de resultados de simulación o de fórmulas de carácter empírico<sup>40,41</sup>. Estas fórmulas empíricas han sido ajustadas a modelos lineales por lo que su aplicabilidad a otras geometrías no ha sido comprobada. Por otra parte, existen muchas propiedades para cuya determinación es necesario conocer  $g(1,2)$ . No es posible obtener  $g(1,2)$  a partir de  $g(\rho)$  por lo que las teorías basadas en la utilización de  $g(\rho)$  son incapaces de dar resultados para estas propiedades.

Recordemos de nuevo, que las ecuaciones (1.108) y (1.109) pueden aplicarse solo, cuando las moléculas interaccionan con un potencial que depende solo de  $\rho$  y el core es convexo. Nuestro desarrollo de perturbaciones que describiremos en el capítulo 3 de esta memoria, no se basará en la determinación de  $g(\rho)$  puesto que utilizaremos también modelos no convexos y queremos dar un formalismo general aplicable a muchas geometrías diferentes. Nuestro interés se centrará en  $g(1,2)$  permitiendonos así un conocimiento más detallado de la estructura que el dado por  $g(\rho)$  y además haremos uso de modelos teóricos bien definidos cuya mejora puede ser mejor determinada que cuando se realizan aproximaciones empíricas para la estructura como es el caso con  $g(\rho)$ .

## REFERENCIAS

- [1] T.Hill, " Introducción a la termodinámica estadística ", Paraninfo, Madrid, (1970)
- [2] M.Díaz-Peña, " Termodinámica Estadística " , Alhambra, Madrid, (1979)
- [3] T. Boublik, I. Nezbeda y K. Hlavaty, " Statistical Thermodynamics of simple liquids and their mixtures " , Academia, Praha, (1980)
- [4] J.P. Hansen e I.R. McDonald, " Theory of simple liquids " , Academic Press, Londres, (1986)
- [5] T. Morita y K. Hiroike , Prog. Theor. Phys. , **25**, 537, (1961)
- [6] C.G. Gray y K.E. Gubbins, " Theory of Molecular Fluids " , Vol. I, Oxford Univ. Press, Oxford, (1984)
- [7] H. Goldstein, " Mecánica clásica " , Aguilar, Madrid, (1972)
- [8] J.K. Percus y G.J. Yevick , Phys. Rev. , **110**, 1, (1958)
- [9] J.M.J. van Leeuwen, J. Groeneveld y J. de Boer , Physica , **25**, 792 , (1959)
- [10] F. Lado, Phys. Rev. A **8** , 2548, (1973).
- [11] F. Lado, Molec. Phys. , **47**, 283, (1982).
- [12] J.D. Weeks, D. Chandler y H.C. Andersen, J. Chem. Phys. , **54**, 5232, (1971)
- [13] W.R. Smith e I. Nezbeda, ACS Adv. Chem. Ser. , **204**, 235, (1983)
- [14] R.W. Zwanzig, J. Chem. Phys. , **22**, 1420, (1954)
- [15] J.A. Pople, Proc. Roy. Soc. , **A211**, 498, 508, (1954)
- [16] K.E. Gubbins y C.G. Gray, Mol. Phys. , **23**, 187, (1972)
- [17] J.W. Perram y L.R. White, Molec. Phys. , **28**, 527, (1974)
- [18] W.R. Smith, Can. J. Phys. , **52**, 2022, (1974)
- [19] F. Kohler , W. Marius, N. Quirke, J.W. Perram, C. Hoheisel y H. Breitenfelder-Maske , Molec. Phys. , **38**, 2057, (1979)
- [20] J. Fischer , J. Chem. Phys. , **72**, 5371, (1980)
- [21] J. Fischer y S. Lago , J. Chem. Phys. , **78**, 5750, (1983)
- [22] K.C. Mo y K.E. Gubbins, Chem. Phys. Lett. , **27**, 144, (1974)
- [23] G.C. Maitland, M. Rigby, E.B. Smith y W.A. Wakeham, " Intermolecular forces " , Clarendon Press, Oxford , (1981)
- [24] H. Margenau y N.R. Kestner, " Theory of Intermolecular Forces " , Pergamon Press, Londres, (1969)
- [25] J.A. Barker, A. Pompe, Austral. J. Chem. , **21**, 1683, (1968)
- [26] F.H. Ree, N.W. Winter, J. Chem. Phys. , **73**, 332, (1980)
- [27] B.J. Berne y P. Pechukas, J. Chem. Phys. , **56**, 4213, (1972).
- [28] V.N. Kabadi y W.A. Steele, Ber. Bunsenges. phys. Chem. , **89**, 2, (1985)

- [29] J.G.Gay y B.J. Berne, *J. Chem. Phys.*, **74**, 3316, (1981)
- [30] T. Kihara, *J. Phys. Soc. Japan*, **16**, 289, (1951)
- [31] T. Kihara, *Adv. Chem. Phys.*, **33**, 51, (1975).
- [32] M.P. Allen y D.J. Tildesley, " *Computer simulation of liquids* " ,  
Clarendon Press, Oxford, (1987)
- [33] T. Boublik, *Molec. Phys.*, **27**, 1415, (1974)
- [34] M. Lombardero y S. Lago, *Physics and Chemistry of Liquids*, **11**, 141,  
(1981).
- [35] C. Vega y D. Frenkel, *Molec. Phys.*, **67**, 633, (1989).
- [36] H. Hadwiger , " *Altes und Neues über konvexe Körper* " , Birkhauser  
, Basel, Switzerland, (1955)
- [37] T. Boublik e I. Nezbeda, *Coll. Czech. Chem. Commun.* , **51**, 2301, (1986).
- [38] S. Lago y M. Lombardero, *Physics and Chemistry of Liquids*, **11**, 157,  
(1981).
- [39] S. Lago y P. Sevilla , J. L. F. Abascal, *Chem. Phys. Lett.* , **135**, 133, (1987)
- [40] T. Boublik, *Molec. Phys.* , **32**, 1737, (1976).
- [41] T. Boublik, *J. Chem. Phys.* , **87**, 1751, (1987).

## CAPITULO 2

### SIMULACION DE FLUIDOS DE KIHARA

#### 2.1 INTRODUCCION

En este capítulo analizaremos si el potencial de Kihara definido en el capítulo anterior constituye un buen potencial par efectivo para fluidos reales . Para ello necesitamos un método que proporcione resultados termodinámicos exactos del modelo de potencial estudiado. Las técnicas de simulación constituyen dicho método. Dos técnicas de simulación diferentes pueden realizarse :Monte Carlo (MC) y Dinámica Molecular (MD) . En la primera parte de este capítulo describiremos brevemente sus fundamentos, y a continuación mostraremos los resultados obtenidos mediante simulación para un modelo del nitrógeno (MC) , para un modelo del propano (MD) , y finalmente para un modelo del dióxido de carbono (MC). Puesto que es la primera vez que se realizan simulaciones, tanto MC como MD , del potencial de Kihara, comentaremos antes de mostrar los resultados de cada sustancia las particularidades que presenta la simulación del modelo correspondiente .

#### 2.2 EL METODO DE MONTE CARLO

El promedio termodinámico de cualquier propiedad  $t$  que depende de las posiciones y orientaciones de las partículas del sistema puede expresarse en el colectivo canónico como<sup>1</sup>:

$$\langle t \rangle = \frac{\int t(1,2,\dots,N) e^{-\beta U(1,2,\dots,N)} d1 d2 \dots dN}{\int e^{-\beta U(1,2,\dots,N)} d1 d2 \dots dN} \quad (2.1)$$

La evaluación numérica de las integrales de la ecuación (2.1) constituye un problema formidable dada la elevada dimension del espacio de integración . Cuando la dimension del espacio es elevada el método de



Monte Carlo Matemático (MCM) constituye una posible alternativa<sup>2</sup>. En este método se genera *s* puntos al azar uniformemente sobre el espacio de integración y el valor de la integral (2.1) se estima según :

$$\langle t \rangle = \frac{\sum_{i=1}^s t(1, 2, \dots, N_i)}{s} e^{-BU(1, 2, \dots, N_i)} / \frac{\sum_{i=1}^s e^{-BU(1, 2, \dots, N_i)}}{s} \quad (2.2)$$

Sin embargo este método no es eficiente para evaluar integrales como las de la ecuación (2.1) , pues la mayoría de las configuraciones generadas al azar contendrían solapamientos y no contribuirían prácticamente en la suma de (2.2). Solo unas pocas de las configuraciones generadas contribuirían apreciablemente en (2.2) y por lo tanto la estadística sería muy mala. La ecuación (2.1) puede reescribirse como :

$$\langle t \rangle = \int t(1, 2, \dots, N) p(1, 2, \dots, N) d1 d2 \dots dN \quad (2.3)$$

$$p(1, 2, \dots, N) = \frac{e^{-BU(1, 2, \dots, N)}}{\int \frac{e^{-BU(1, 2, \dots, N)}}{e^{-BU(1, 2, \dots, N)}} d1 d2 \dots dN} \quad (2.4)$$

en donde  $p(1, 2, \dots, N)$  representa la densidad de probabilidad normalizada de encontrar la configuración  $(1, 2, \dots, N)$  . Si los puntos en el espacio de integración se generan de acuerdo a la función de distribución de probabilidad  $p$  entonces el valor de la integral puede estimarse según :

$$\langle t \rangle = \frac{\sum_{i=1}^s t(1, 2, \dots, N_i)}{s} \quad (2.5)$$

y la estadística ahora mejorará respecto a (2.2) puesto que se muestrean más aquellas regiones del espacio de configuraciones que contribuyen realmente a la integral . El problema ahora es generar puntos en el espacio configuracional de acuerdo a la función de distribución de probabilidad  $p$ . Para conseguirlo se recurre a una cadena de Markov . Llamemos  $P_{nm}$  a la probabilidad de pasar del estado  $m$  al  $n$  , en un espacio muestral que presenta una serie de estados . Llamemos paso al intento de modificar el estado del sistema y definamos  $q_n(a)$  como la probabilidad de estar en el estado  $n$  en el paso  $a$ . Definamos  $q(a)$  como el vector construido con los  $q_n(a)$  . Podemos construir una matriz  $P$  , con todas las transiciones de probabilidad. Dicha matriz es estocástica, puesto que

todos sus elementos están entre 0 y 1 y la suma de los elementos de cada columna de la matriz es la unidad. Llamaremos cadena de Markov a una sucesión aleatoria de estados de un espacio muestral determinada de acuerdo a las probabilidades de transición  $(P_{nm})$  del espacio muestral. Con las anteriores definiciones es fácil demostrar que :

$$q(a) = P q(a-1) \quad (2.6)$$

$$q(a) = P^a q(0) \quad (2.7)$$

donde  $P^a$  representa la potencia  $a$  ( $a$  es un entero) de la matriz  $P$  y  $q(0)$  es un vector que representa la probabilidad de encontrarnos en cada uno de los estados del espacio muestral al comienzo de la cadena. Si existe el límite de  $P^a$  cuando  $a$  tiende hacia infinito y además se cumple que todos los elementos de la misma fila tienen el mismo límite, esto es que<sup>4</sup> :

$$\pi_n = \text{Para todo } n \left[ \lim_{a \rightarrow \infty} (P^a)_{nm} \right] \quad (2.8)$$

entonces se dice que la cadena de Markov es ergódica. Si la cadena es ergódica entonces la distribución límite  $\pi$  se mantiene de un paso al siguiente esto es :

$$P \pi = \pi \quad (2.9)$$

Lo que dice la ecuación (2.9) es que una cadena de Markov ergódica definida por una matriz estocástica de transición alcanza una distribución límite  $\pi$  cuando el número de pasos es suficientemente grande. Esta distribución límite puede hallarse calculando el autovector asociado al autovalor unidad de la matriz  $P$ . Por ejemplo la matriz estocástica  $B$  define una cadena ergódica de Markov :

$$B = \begin{pmatrix} 1/3 & 0.25 & 0.6 \\ 1/3 & 0.5 & 0.2 \\ 1/3 & 0.25 & 0.2 \end{pmatrix} \quad B^{10} = \begin{pmatrix} 0.375 & 0.375 & 0.375 \\ 0.357 & 0.357 & 0.357 \\ 0.268 & 0.268 & 0.268 \end{pmatrix} \quad \pi = \begin{pmatrix} 0.375 \\ 0.357 \\ 0.268 \end{pmatrix}$$

Nuestro problema no es conocer  $\pi$  dado  $P$ , sino más bien conseguir una  $P$  dada una distribución límite deseada  $\pi$  que en nuestro caso viene

dada por la ecuación (2.4) . Una forma , aunque no la única, de obtener una  $P$  capaz de satisfacer la ecuación (2.9) es seguir el principio de reversibilidad macroscópica:

$$\Pi_m P_{nm} = \Pi_n P_{mn} \quad (2.10)$$

Si definimos ahora una matriz de transición simétrica a priori,  $C$  entonces se puede definir  $P_{nm}$  capaz de satisfacer (2.10) según<sup>1</sup>:

$$\begin{aligned} P_{nm} &= C_{nm} && \text{si } \Pi_n > \Pi_m \\ P_{nm} &= C_{nm} \frac{\Pi_n}{\Pi_m} && \text{si } \Pi_n < \Pi_m \\ P_{nn} &= 1 - \sum_{n \neq m} P_{nm} \end{aligned} \quad (2.11)$$

La matriz  $C$  indica con qué probabilidad intentaremos ir de un punto en el espacio configuracional a otro . Debe de ser simétrica y esto debe tenerse muy en cuenta a la hora de elegir el algoritmo de obtención de  $C$ . El cociente  $\Pi_n/\Pi_m$  viene dado por :

$$\Pi_n/\Pi_m = e^{-\beta U(1_n, 2_n, \dots, N_n)} / e^{-\beta U(1_m, 2_m, \dots, N_m)} \quad (2.12)$$

El metodo de Monte Carlo es , por lo tanto , un "paseo" por el espacio configuracional , realizado según la función de distribución de probabilidades (2.4) que nos permite la evaluación de promedios de funciones que dependen de coordenadas configuracionales según la ecuación (2.5) . Para "pasear" de acuerdo a la función de probabilidades  $p(1,2,\dots,N)$  recurrimos a una cadena de Markov , cuyas reglas dadas por la ecuación (2.11) garantizan que con un numero de pasos suficientemente grande , el muestreo del espacio configuracional se realiza de acuerdo a  $p(1,2,\dots,N)$ .

### 2.3 EL METODO DE LA DINAMICA MOLECULAR

El método de Dinámica Molecular (MD) se basa en resolver las ecuaciones del movimiento clásicas de un sistema de  $N$  partículas sometidas a interacciones<sup>5</sup>. En sistemas moleculares ésto implica resolver

las ecuaciones de traslación y las de rotación. En el método de MD no solo es posible obtener promedios de funciones que dependen de las coordenadas configuracionales, sino que es también posible obtener propiedades dinámicas como coeficiente de difusión, viscosidad o conductividad térmica.

Las ecuaciones de traslación se resuelven de acuerdo a la ecuación de Newton :

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = - \frac{\partial U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \omega_1, \dots, \omega_N)}{\partial \mathbf{r}_i} \quad i=1, \dots, N \quad (2.13)$$

Las ecuaciones de rotación son<sup>6</sup> :

$$I_i^b \dot{\Gamma}_i^b + \Gamma_i^b \times (I_i^b \Gamma_i^b) = \tau_i^b \quad i=1, \dots, N \quad (2.14)$$

donde  $I_i$  es el tensor de inercia molecular,  $\Gamma_i$  la velocidad angular y  $\tau_i$  es el momento de la fuerza que actúa sobre la molécula. El superíndice b indica que los vectores y tensores están definidos en el sistema de ejes fijos a la molécula ( marco molecular ). Los ejes moleculares suelen tomarse como aquellos que hacen que el tensor de inercia sea diagonal. La ecuación (2.14) es una ecuación diferencial del primer orden para la velocidad angular. Sin embargo es necesario conocer también la evolución temporal de las coordenadas orientacionales  $\Omega = (\theta, \phi, \chi)$  que definen la orientación del sistema de ejes fijos a la molécula con respecto al sistema de ejes de laboratorio. En este capítulo utilizaremos la definición de Angulos de Euler mostrada en la figura 1.3.b . Es más conveniente porque es la adoptada por casi todos los textos de mecánica clásica , así como en casi todos los trabajos de MD.

La evolución temporal de  $\phi, \theta, \chi$  viene entonces dada por<sup>3</sup> :

$$\dot{\phi} = -\omega_x \frac{\sin\phi \cos\theta}{\sin\theta} + \omega_y \frac{\cos\phi \cos\theta}{\sin\theta} + \omega_z \quad (2.15)$$

$$\dot{\theta} = \omega_x \cos\phi + \omega_y \sin\phi \quad (2.16)$$

$$\dot{\chi} = \omega_x \frac{\sin\phi}{\sin\theta} + \omega_y \frac{\cos\phi}{\sin\theta} \quad (2.17)$$

Las ecuaciones (2.15)-(2.17) acopladas con la (2.14) constituyen las ecuaciones de evolución temporal orientacional. Sin embargo la presencia de términos  $\sin\theta$  provoca divergencias cuando  $\theta$  se aproxima a 0 o  $\pi$ . Un modo de evitar la presencia de divergencias en la resolución de las ecuaciones (2.15)-(2.17) es la utilización de cuaterniones. Los cuaterniones  $(q_0, q_1, q_2, q_3)$  se relacionan con los ángulos de Euler por las relaciones :

$$q_0 = \cos(\theta/2) \cos(\phi+\chi)/2 \quad (2.18)$$

$$q_1 = \sin(\theta/2) \cos(\phi-\chi)/2 \quad (2.19)$$

$$q_2 = \sin(\theta/2) \sin(\phi-\chi)/2 \quad (2.20)$$

$$q_3 = \cos(\theta/2) \sin(\phi+\chi)/2 \quad (2.21)$$

$$1 = q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 \quad (2.22)$$

Las ecuaciones de evolución temporal de los cuaterniones son<sup>7</sup> :

$$\dot{q}_0 = 0.5 ( -q_1 \omega_x^b - q_2 \omega_y^b + q_3 \omega_z^b ) \quad (2.23)$$

$$\dot{q}_1 = 0.5 ( q_0 \omega_x^b - q_3 \omega_y^b + q_2 \omega_z^b ) \quad (2.24)$$

$$\dot{q}_2 = 0.5 ( q_3 \omega_x^b + q_0 \omega_y^b - q_1 \omega_z^b ) \quad (2.25)$$

$$\dot{q}_3 = 0.5 ( -q_2 \omega_x^b + q_1 \omega_y^b + q_0 \omega_z^b ) \quad (2.26)$$

Las ecuaciones (2.23)-(2.26) están ya libres de singularidades. Por lo tanto la ecuación de Euler (2.14) acoplada con las ecuaciones (2.23)-(2.26) nos dan la evolución temporal de la orientación del sistema. Habitualmente el momento de las fuerzas que actúan sobre la molécula 1,  $\tau_1$ , se calculan en el sistema de ejes de laboratorio, mientras que en la ecuación (2.14) se necesitan referidos al sistema de ejes fijos a la molécula. El cambio de coordenadas entre los dos marcos se realiza fácilmente a través de los cuaterniones según<sup>7</sup> :

$$\tau^b = A \tau \quad (2.27)$$

$$A = \begin{pmatrix} q_0^2 + q_1^2 - q_2^2 - q_3^2 & 2(q_1 q_2 + q_0 q_3) & 2(q_1 q_3 - q_0 q_2) \\ 2(q_1 q_2 - q_0 q_3) & q_0^2 - q_1^2 + q_2^2 - q_3^2 & 2(q_2 q_3 + q_0 q_1) \\ 2(q_1 q_3 + q_0 q_2) & 2(q_2 q_3 - q_0 q_1) & q_0^2 - q_1^2 - q_2^2 + q_3^2 \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

Así pues, todo lo que se necesita para llevar a cabo MD de un sistema molecular rígido es la evaluación de la fuerza que actúa sobre cada molécula  $i$ , el momento de las fuerzas que actúan sobre la molécula  $i$ , y un algoritmo numérico de integración de las ecuaciones de traslación (2.13) y de las de rotación (2.14) y (2.23) a (2.26).

## 2.4 FICHA TÉCNICA DE UNA SIMULACION

En los apartados 2.2 y 2.3 hemos descrito los fundamentos de los métodos de Monte Carlo y Dinámica Molecular. Describiremos a continuación muy brevemente algunos de los detalles prácticos necesarios para llevar a cabo una simulación. Una excelente descripción detallada de todos estos aspectos puede encontrarse en la referencia [3].

En una simulación se toman habitualmente uno o varios centenares de partículas, y se colocan en una caja que suele ser cúbica, aunque también son posibles otras formas. La caja de la simulación se rodea de réplicas idénticas, con el objeto de evitar efectos de superficie debido al tamaño finito de la muestra. Se dice entonces que se utilizan condiciones de contorno periódicas. Las moléculas se colocan dentro de la caja en una configuración inicial, lo que implica una asignación de posiciones y orientaciones y además, en el caso de MD de velocidades. A continuación se mueven las partículas bien a través de las ecuaciones del movimiento en el caso de la Dinámica Molecular bien a través de una cadena de Markov en el caso del Monte Carlo. Tras un periodo de equilibrado, necesario para garantizar que el sistema ha alcanzado el equilibrio partiendo de las condiciones iniciales sigue un periodo en el que se determinan las magnitudes termodinámicas y estructurales. Para acelerar el tiempo de ejecución se recurre a la tabla de vecinos. La

tabla de vecinos es un vector donde se almacenan las etiquetas ( todas las moléculas están numeradas ) de aquellas que están próximas entre sí. De este modo cuando se calcula la energía de una molécula con el resto del sistema solo se evalúan las interacciones entre moléculas vecinas lo que acelera notablemente los cálculos . Cuando el potencial es de alcance infinito , se hace necesario truncar el potencial a una cierta distancia. Esto ayuda a mantener los tiempos de simulación dentro de valores razonables y permite además utilizar la tabla de vecinos . La tabla de vecinos ha de readaptarse cada cierto tiempo . Al final de la simulación suele estimarse la contribución a las propiedades termodinámicas debida a la contribución de largo alcance despreciada durante la simulación .

Para unificar la descripción de las simulaciones realizadas a lo largo de esta memoria describiremos a continuación el modelo de ficha técnica que utilizaremos para describir las características más relevantes de las simulaciones realizadas . Estas van a ser :

Técnica : MC o MD

Coleectivo : NVT , NpT , NVE.

Potencial : Descripción del potencial utilizado.

N = Número de partículas

CI = Configuración inicial de las moléculas al inicial la simulación.

n equilibrado : Número de pasos hasta equilibrar el sistema. En MC definimos un paso como un intento de cambio de posición de todas las partículas del sistema. En MD un paso será un paso de tiempo.

n promedios : Número de pasos para obtención de promedios.

Truncamiento del potencial : En el caso de que el potencial sea de alcance infinito, valor para el cual se trunca artificialmente .

Ordenador: Tipo de ordenador donde se realizaron las simulaciones.

C.P.U : Tiempo de C.P.U típico requerido para una simulación.

Con esta ficha intentamos hacer un resumen sucinto de las características de la simulación.

Algunos detalles no han sido incluidos en la ficha técnica puesto que son comunes a todas las simulaciones que hemos realizado . Así por

ejemplo la forma de la caja de simulación es siempre cúbica , y se han utilizado siempre condiciones de contorno periódicas . El algoritmo utilizado en el método de MC (colectivo NVT) es el de Metrópolis . En todas las simulaciones hemos utilizado la tabla de vecinos .

## 2.5 EVALUACION DE LA ENERGIA INTERNA . PRESION , FUERZAS Y SUS MOMENTOS EN SIMULACIONES CON EL POTENCIAL DE KIHARA

Tanto en MC como en MD es necesaria la determinación de la energía interna y presión. El cálculo de la presión necesita la evaluación de las fuerzas intermoleculares por lo que en este apartado explicaremos su determinación dentro del modelo de Kihara. Por otra parte en MD se hace necesario también el conocimiento del momento de dichas fuerzas para la resolución de las ecuaciones de rotación. También explicaremos los detalles de evaluación del momento de dichas fuerzas.

El cálculo de la contribución residual a la energía interna se calcula fácilmente según :

$$U^{\text{res}} = \langle \sum_{i < j} u(i,j) \rangle \quad (2.29)$$

donde  $u(i,j)$  está dado por la ecuación (1.94). El cálculo de  $\rho$  , la mínima distancia entre los cores , no es en absoluto un problema trivial. En el Apéndice B se dan los detalles del algoritmo diseñado para el cálculo de  $\rho$  entre varillas de la misma o diferente longitud y que es unas 4 veces más rápido que otros algoritmos previamente propuestos <sup>8,9</sup> .

El cálculo de la contribución residual a la presión puede obtenerse a partir del teorema del virial que da para la contribución residual :

$$Z^{\text{res}} = -1 / (3NkT) \langle \sum_{i < j} r_{ij} \cdot \nabla_j u(i,j) \rangle \quad (2.30)$$

$$\nabla_j u(i,j) = (\partial u(i,j)/\partial x_j) \mathbf{i} + (\partial u(i,j)/\partial y_j) \mathbf{j} + (\partial u(i,j)/\partial z_j) \mathbf{k} \quad (2.31)$$

Para el potencial de Kihara (1.94) es fácil demostrar que <sup>10,11</sup> :

$$\nabla_j u(i,j) = \mu_{ij} (du(\rho_{ij})/d\rho_{ij}) \quad (2.32)$$

donde  $\mu_{ij}$  es un vector unitario, cuya dirección es la de la distancia



mínima  $\rho$  y cuyo sentido es de la molécula  $i$  a la  $j$ . El algoritmo de cálculo de mínimas distancias propuesto en el Apéndice B permite no solo una rápida determinación de  $\rho$  sino también del vector  $\mu_{ij}$ . En la figura 2.1 se aclara el significado de  $\rho$  y de  $\mu_{ij}$  para varillas.

La fuerza que actúa sobre la molécula 2 debido a la presencia de la molécula 1  $f_{12}$  es por lo tanto :

$$f_{12} = - \nabla_2 u(1,2) = - \mu_{12} (du(\rho_{12})/d\rho_{12}) \quad (2.33)$$

y evidentemente  $f_{21} = - f_{12}$ . El momento de la fuerza que actúa sobre la molécula 1 debido a la presencia de la molécula 2  $\tau_{21}$  viene dado por<sup>12</sup> :

$$\tau_{21} = r_{\mu} \times f_{21} = (du(\rho_{12})/d\rho_{12}) (r_{\mu} \times \mu_{12}) \quad (2.34)$$

donde  $r_{\mu}$  es el vector que conecta el centro de masas de la molécula 1 con el punto del core de la molécula 1 donde tiene lugar la distancia mínima con la molécula 2. Esto se ilustra más claramente en la fig.2.2.

## 2.6 OBTENCION DE MAGNITUDES ESTRUCTURALES

A lo largo de las simulaciones se han obtenido diferentes magnitudes estructurales ,como un parametro de orden orientacional  $J$  , la función de distribución radial  $g(r)$ , así como algunos de los coeficientes del desarrollo de  $g(1,2)$  en armónicos esféricos o invariantes rotacionales. Intentaremos explicar en este apartado el método de obtención de estas funciones.

Para garantizar que las simulaciones se realizan sobre un sistema isótropo , se calculó un parámetro de orden  $J$  a partir del tensor  $R$  según<sup>13</sup> :

$$R_{\alpha\beta} = 1/(2N) \sum_i (3 u_{i\alpha} u_{i\beta} - \delta_{\alpha\beta}) \quad (2.35)$$

$$J = - 2 < \lambda_0 > \quad (2.36)$$

siendo  $u_{i\alpha}$  la componente  $\alpha$  del vector unitario  $u$  en la dirección del eje  $z$  del sistema de ejes fijos a la molécula  $i$  y  $\lambda_0$  el autovalor intermedio del tensor  $R$ . Un valor de  $J$  próximo a 0 indica fase isótropa mientras

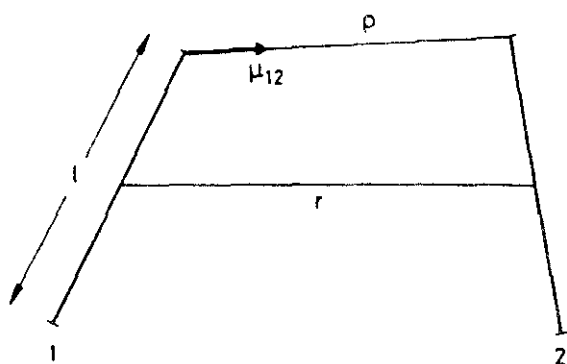


Figura 2.1

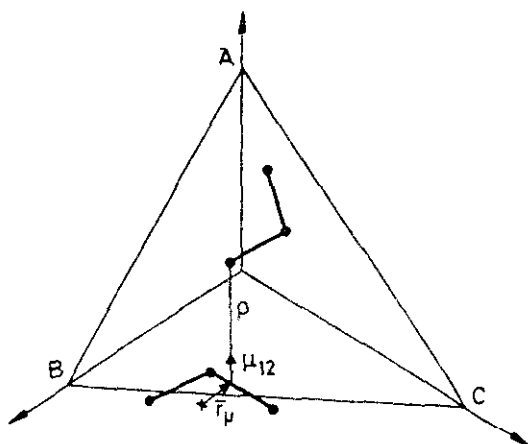


Figura 2.2

que si es diferente de 0 indica la presencia de un cristal líquido (nemático o esméctico).

La función de distribución radial  $g(r)$  puede obtenerse a partir de .

$$g(r) = 2 \frac{\langle N(r) \rangle}{N n \pi^{4/3} ((r+\Delta r/2)^3 - (r-\Delta r/2)^3)} \quad (2.37)$$

en donde  $\langle N(r) \rangle$  es el promedio canónico del número de pares de moléculas a una distancia  $r$ . La función de correlación radial  $g(1,2)$  puede desarrollarse dentro del marco molecular, bien en armónicos esféricos si la molécula es lineal o en matrices de rotación de Wigner si la molécula es no lineal según las expresiones<sup>14,15</sup>:

$$g(1,2) = 4 \pi \sum_{l_1 l_2 m} g_{l_1 l_2 m}(r) Y_{l_1 m}(\Omega_1^b) Y_{l_2 m}(\Omega_2^b) \quad (2.38)$$

$$g(1,2) = 4 \pi \sum_{l_1 l_2 m} \sum_{n_1 n_2} \frac{[(2l_1+1)(2l_2+1)]^{1/2}}{4 \pi} g_{l_1 l_2 m}(r) \times$$

$$D_{mn_1}^{l_1}(\Omega_1^b) D_{mn_2}^{l_2}(\Omega_2^b) \quad (2.39)$$

Las ecuaciones (2.38) y (2.39) difieren de las (1.25) y (1.24) solo en un factor de normalización. Las definiciones (2.38) y (2.39) son convenientes porque con ellas la función de distribución radial viene dada por  $g_{000}(r)$  o  $g_{000}^{00}(r)$  según que la molécula sea o no lineal. Los coeficientes  $g_{l_1 l_2 m}(r)$  en el caso de que la molécula sea lineal o los  $g_{l_1 l_2 m}^{00}(r)$  en el caso de que no sea lineal pueden calcularse fácilmente a partir de:

$$g_{l_1 l_2 m}(r) \text{ ó } g_{l_1 l_2 m}^{00}(r) = 4 \pi g(r) \langle Y_{l_1 m}^*(\Omega_1^b) Y_{l_2 m}^*(\Omega_2^b) \rangle_{\text{celda}} \quad (2.40)$$

en donde  $\langle \rangle_{\text{celda}}$  indica un promedio canónico a distancia  $r$  en una celda de espesor  $\Delta r$ . Típicamente  $\Delta r$  está en el intervalo (0.02-0.04)  $\sigma$ .

Quando se utiliza el potencial de Kihara se puede también calcular

durante la simulación la función de distribución de distancias mínimas  $g(\rho)$  definida en la ecuación (1.110) si el core es convexo. La función  $g(\rho)$  puede ser evaluada de acuerdo a la expresión <sup>16</sup> :

$$g(\rho) = \frac{2}{N} \frac{\langle N(\rho) \rangle}{\left( V_{c+\rho+(\Delta\rho/2)+c} - V_{c+\rho-(\Delta\rho/2)+c} \right)} \quad (2.41)$$

donde  $\langle N(\rho) \rangle$  es el promedio canónico del número de pares de moléculas con una distancia mínima  $\rho$ . Detalles de la evaluación de  $V_{c+\rho+c}$  se dan en el Apéndice A.

## 2.7 MC DE MODELOS DE KIHARA LINEALES : ESTUDIO DEL NITRÓGENO

En este apartado describiremos un estudio realizado con el nitrógeno utilizando un modelo lineal de Kihara. En un primer sub-apartado daremos los detalles de la simulación y algunas particularidades de este tipo de simulaciones. En el segundo describiremos la obtención de los parámetros del potencial intermolecular. En el tercero mostraremos los resultados obtenidos y en el cuarto el valor del segundo coeficiente del virial que se obtiene a partir de los parámetros utilizados. Este mismo esquema lo aplicaremos en el próximo apartado, donde estudiaremos el propano y en el siguiente donde se estudiará el dióxido de carbono.

### 2.7.1 DETALLES SOBRE MC DE MODELOS DE KIHARA LINEALES

El core del modelo de Kihara en este caso será una varilla, definida por una longitud  $\ell$  (ver figura 2.1). El estado termodinámico se define por una densidad reducida  $\bar{n} = n \sigma^3$ , y una temperatura reducida  $\bar{T} = T/(c/k)$ , donde  $\sigma$  y  $c$  son los parámetros de la ecuación (1.94). La forma molecular se caracteriza por  $L = \ell/\sigma$ . Así pues la entrada de datos de la simulación conlleva la asignación de los valores de  $L$ ,  $\bar{n}$  y  $\bar{T}$ . Un movimiento de una partícula implica un cambio en la posición del centro de masas y un cambio en la orientación del vector unidad que define la orientación molecular. El cambio del centro de masas, se realiza al azar sobre un cubo de lado  $\Delta r$  centrado sobre la posición de la molécula. El cambio en la orientación se realiza sumando al vector unidad un vector

aleatorio de módulo  $\Delta u$  y normalizando el vector resultante. El valor de  $\Delta r$  y  $\Delta u$  se optimiza para cada temperatura y densidad de tal modo que la aceptación de movimientos se sitúe en el intervalo 30-50%. Para la aceleración del programa se utilizaron listas de vecinos<sup>3</sup>.

Algunas otras particularidades con respecto a las simulaciones llevadas a cabo para otros modelos lineales conciernen al truncamiento del potencial y a las correcciones de largo alcance así como el criterio para decidir si dos moléculas son o no vecinas.

#### A) Truncamiento del potencial y correcciones de largo alcance.

Cuando se estudia un potencial de alcance infinito mediante simulación resulta conveniente truncarlo a una distancia dada. Generalmente se suele utilizar una distancia  $r$  entre los centros de masa para este truncamiento. Cuando se utiliza el potencial de Kihara con core convexo resulta mucho más conveniente truncar el potencial a una mínima distancia  $p$  en lugar de a una distancia entre centros  $r$  puesto que  $p$  es la variable que aparece de modo natural en el potencial (ver Ec. (1.94)). Otra ventaja adicional es que ahora la contribución de largo alcance a la energía interna y a la presión se pueden calcular analíticamente suponiendo que el fluido es uniforme allí donde el potencial se ha truncado. Entonces la contribución a la energía interna  $U^{cola}$  y al factor de compresibilidad  $Z^{cola}$  debida al truncamiento en  $u(p)$  viene dada por<sup>11</sup>:

$$U^{cola}/N = n/2 \int_{p_c}^{\infty} u(p) S_{c+p+c} dp \quad (2.42)$$

$$Z^{cola}/N = -n/(6kT) \int_{p_c}^{\infty} (du/dp) 3 V_{c+p+c} dp \quad (2.43)$$

donde  $p_c$  es el valor de  $p$  al cual se realiza el truncamiento del potencial. En la deducción de la ecuación (2.43) hemos utilizado el hecho de que para un fluido uniforme  $\langle r_{12} \cdot \mu \rangle_p$  se reduce a un problema geométrico cuya solución analítica puede calcularse fácilmente utilizando geometría convexa (ver Apéndice A)<sup>17</sup>:

$$\langle r_{12} \cdot \mu \rangle_p^{geométrico} = \frac{3 V_{c+p+c}}{S_{c+p+c}} \quad (2.44)$$

En el Apéndice A se dan las fórmulas necesarias para la evaluación de  $V_{c+p+c}$  y  $S_{c+p+c}$ .

#### B) Tabla de vecinos

Para considerar si dos moléculas eran o no vecinas también se utiliza un criterio basado en  $\rho$  de tal modo que si  $\rho < \rho_v$  las moléculas son vecinas y si es mayor no.  $\rho_v$  se optimiza para cada temperatura y densidad para conseguir que la velocidad de ejecución del programa sea máxima. La tabla de vecinos se readapta cada vez que el extremo de la varilla de alguna molécula se desplaza una distancia superior a  $(\rho_v - \rho_c)/2$ .

A continuación daremos la ficha técnica de las simulaciones realizadas para el  $N_2$ . Los datos principales se resumen en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Ficha técnica de las simulaciones del $N_2$ .	
Técnica : MC	Colectivo : NVT
Potencial : Potencial de Kihara tomando como core una varilla	
N = 216	CI = Red fcc de varillas paralelas
n equilibrado : 2500	n promedios : 2500
Truncamiento del potencial : $\rho_v = 2.5 \sigma$	
Ordenador: Cyber 990	C.P.U : 4 horas

#### 2.7.2 PARAMETROS DEL POTENCIAL INTERMOLECULAR

Los parámetros utilizados en la simulación del  $N_2$  han sido tomados de T.Kihara<sup>18</sup>. T.Boublik<sup>19</sup> los utilizó posteriormente en su primera versión de la teoría de perturbaciones para fluidos convexos, formulada en 1976. Los parámetros del potencial se dan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Parámetros de potencial del $N_2$ tomados de la ref. [18]	
$L^*$	0.29
$\sigma/A$	3.2072
$(\epsilon/k)/K$	117.21

### 2.7.3 RESULTADOS

A continuación vamos a presentar los resultados de las simulaciones que se han llevado a cabo. En lugar de dar las densidades en unidades de  $n^*$ , las daremos como fracciones de empaquetamiento  $\eta$ . Esta fracción de empaquetamiento se halla como:

$$\eta = n \left[ \pi \sigma^3 / 6 (1 + 1.5 L^*) \right] \quad (2.45)$$

donde el término entre corchetes representa el volumen de un esferocilindro de longitud  $\ell$  y diámetro  $\sigma$ . Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 2.3. Se muestran además los resultados obtenidos por Boublik<sup>19</sup> mediante su teoría de perturbaciones antigua.

Como vemos la teoría antigua de Boublik da resultados aceptables para la presión a densidades pequeñas pero la sobreestima a altas densidades. Por otra parte la energía interna teórica es mayor que la de simulación.

Tabla 2.3				
Resultados termodinámicos para el $N_2$ obtenidos mediante MC y mediante la teoría de perturbaciones antigua de Boublik. $T^* = 1.075$				
$\eta$	$Z^{MC}$	$Z^{Boublik}$	$U^{MC}/NkT$	$U^{Boublik}/NkT$
0.05	$0.70 \pm 0.02$	0.78	$-0.664 \pm 0.005$	-0.40
0.10	$0.44 \pm 0.03$	0.55	$-1.24 \pm 0.008$	-0.84
0.15	$0.30 \pm 0.02$	0.33	$-1.79 \pm 0.02$	-1.33
0.20	$0.27 \pm 0.03$	0.16	$-2.27 \pm 0.01$	-1.85
0.25	$0.16 \pm 0.05$	0.10	$-2.76 \pm 0.01$	-2.41
0.30	$0.24 \pm 0.03$	0.26	$-3.27 \pm 0.01$	-2.99
0.35	$0.75 \pm 0.06$	0.81	$-3.80 \pm 0.01$	-3.57
0.40	$1.74 \pm 0.08$	2.02	$-4.34 \pm 0.01$	-4.12

En la figura 2.3 comparamos los resultados obtenidos mediante MC con los resultados experimentales<sup>20</sup> del  $N_2$  a 126 K para  $U^{res}$  y para  $Z$ . Vemos que los resultados de simulación concuerdan bien con los resultados experimentales. A densidades altas  $U^{res}$  de MC se desvía ligeramente de

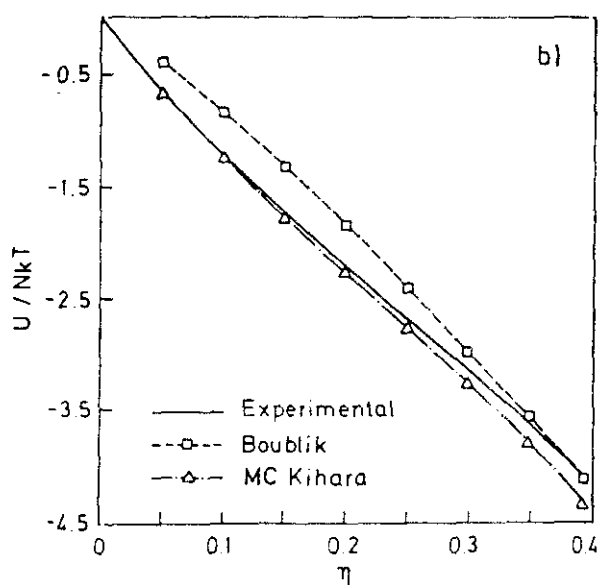
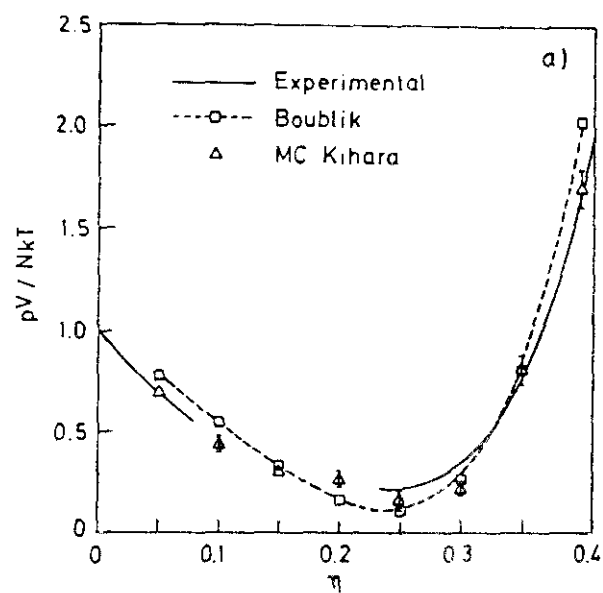


Figura 2.3



los datos experimentales . En resumen la figura 2.3 muestra que el potencial de Kihara con los parámetros dados por la Tabla 2.2 es capaz de reproducir propiedades termodinámicas del  $N_2$  a lo largo de una isoterma.

#### 2.7.4 ANÁLISIS DEL SEGUNDO COEFICIENTE DEL VIRIAL

En este apartado comparamos el valor del segundo coeficiente del virial  $B_2$  experimental del  $N_2$  con el obtenido con el potencial de Kihara con los parámetros de potencial de la Tabla 2.2 . Los resultados se muestran en la Tabla 2.4 Como se ve hay buena concordancia entre los resultados experimentales y los teóricos . Esto es lógico puesto que los parámetros de la Tabla 2.2 fueron obtenidos por Kihara mediante análisis del segundo coeficiente del virial .

Tabla 2.4		
Segundo coeficiente del virial del $N_2$ , obtenido con el potencial de Kihara $B_2^K$ y medido experimentalmente $B_2^{exp}$ .		
T/K	$B_2^K / (cm^3/mol)$	$B_2^{exp} / (cm^3/mol)$
75	-267	-275
100	-157	-160
125	-103	-104
150	-71	-71.5
200	-35	-35.2
300	-3.5	-4.2
400	10.7	9.0
600	23.2	21.3

#### 2.8 MD DE MOLECULAS ANGULARES DE KIHARA : ESTUDIO DEL PROPANO

En esta sección describiremos un estudio mediante MD del propano utilizando el potencial de Kihara. De nuevo el potencial utilizado será el de la ecuación (1.94). El core utilizado consiste en dos varillas unidas por un punto común (ver figura 2.4.a). La mínima distancia entre los cores vendrá dada por<sup>12</sup> :

$$\rho = \text{mínimo} ( \rho_{11} , \rho_{12} , \rho_{21} , \rho_{22} ) \quad (2.46)$$

donde  $\rho_{ij}$  representa la distancia mínima entre la varilla  $i$  de la molécula 1 y la varilla  $j$  de la molécula 2.

La ecuación (1.94) junto con la (2.46) representa lo que denominaremos potencial de Kihara del propano  $u^K$ . En este modelo la profundidad de pozo del potencial es independiente de la orientación relativa. Puede objetarse que con una descripción tan cruda, no puede lograrse una descripción adecuada del propano real. Para explorar este punto, hemos buscado otro modelo de potencial, próximo al de Kihara, pero que permita diferentes profundidades de pozo para diferentes orientaciones relativas. Este modelo, que denominaremos varilla-varilla,  $u^{VV}$ , lo definimos como:

$$u^{VV} = \sum_{i < j} \sum u_{ij} (\rho_{ij})^6 \quad (2.47)$$

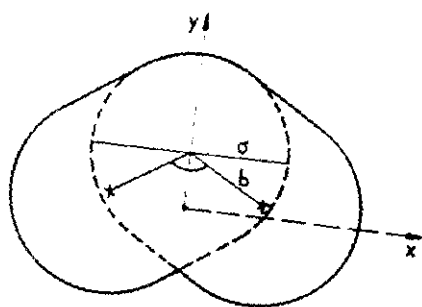
$$u_{ij} = 4 \epsilon \left[ \left( \sigma / \rho_{ij} \right)^{12} - \left( \sigma / \rho_{ij} \right)^6 \right] \quad (2.48)$$

donde los sumatorios en (2.47) se toman sobre las varillas que componen el core molecular del propano. Como se ve el modelo  $u^{VV}$  guarda similitudes con el modelo site-site (ver fig.2.4.b), puesto que la interacción molecular se describe con un sumatorio de interacciones simples. Pero en nuestro caso el sumatorio se toma sobre enlaces, en vez de sobre "sites".

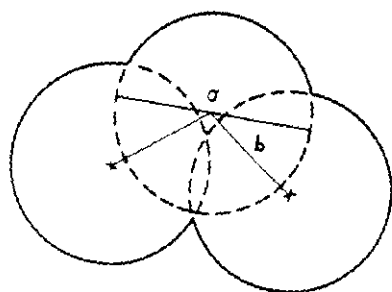
Con el estudio simultáneo de los modelos  $u^K$  y  $u^{VV}$  del propano, queremos determinar si con la incorporación de pozos de potencial dependientes de la orientación relativa al modelo, mejoramos la descripción del propano real.

### 2.8.1 DETALLES SOBRE MD DE MODELOS DE KIHARA ANGULARES

En la sección 2.5 ya describimos el cálculo de fuerzas y sus momentos, necesarios para llevar a cabo la dinámica del sistema. El modelo molecular del propano que utilizaremos se representa en la figura 2.4.a. En esta figura se observa el sistema de ejes fijos a la molécula elegido durante la simulación. El eje  $z$  es perpendicular al plano del papel para formar un sistema dextrógiro. En este sistema el tensor de inercia es diagonal, y los momentos principales de inercia pueden calcularse fácilmente. Nuestra elección de ángulos de Euler se ilustra en la figura



(a)



(b)

Figura 2.4

1.3.b . Las ecuaciones de traslación se resolvieron mediante el algoritmo predictor-corrector de quinto orden de Gear para una ecuación diferencial de segundo orden<sup>3,22</sup> . Las ecuaciones de Euler de rotación , así como las de evolución temporal de los cuaterniones se realizaron mediante el algoritmo predictor-corrector de cuarto orden de Gear<sup>22</sup> para una ecuación diferencial de primer orden . A continuación explicaremos brevemente en que consiste el algoritmo predictor-corrector de Gear. Sea  $r_0$  la magnitud para la que deseamos estudiar su evolución temporal y sean  $r_1 = (dr_0/dt) \delta t$ ,  $r_2 = 1/2 (d^2 r_0/dt^2) \delta t^2$ ,  $r_3 = 1/6 (d^3 r_0/dt^3) \delta t^3$ , etc. Entonces desarrollando en serie de Taylor :

$$\begin{pmatrix} r_0^p(t+\delta t) \\ r_1^p(t+\delta t) \\ r_2^p(t+\delta t) \\ r_3^p(t+\delta t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 2 & 3 \\ 0 & 0 & 1 & 3 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_0(t) \\ r_1(t) \\ r_2(t) \\ r_3(t) \end{pmatrix} \quad (2.49)$$

La ecuación (2.49) es el paso predictor del algoritmo. A continuación se evalúa el valor exacto de una derivada , la primera o la segunda , según que sea un algoritmo de primer o segundo orden a través de alguna de las ecuaciones :

$$r_1^c = f(r_0^p) \quad (2.50)$$

$$r_2^c = f(r_1^p) \quad (2.51)$$

Se calcula entonces el error como  $\Delta e = r_1^p - r_1^c$  para una ecuación diferencial de primer orden o como  $\Delta e = r_2^p - r_2^c$  para una ecuación de segundo orden . El paso corrector toma entonces la forma :

$$\begin{pmatrix} r_0^c(t+\delta t) \\ r_1^c(t+\delta t) \\ r_2^c(t+\delta t) \\ r_3^c(t+\delta t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_0 \\ r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{pmatrix} + \Delta e \cdot \begin{pmatrix} r_0^p(t+\delta t) \\ r_1^p(t+\delta t) \\ r_2^p(t+\delta t) \\ r_3^p(t+\delta t) \end{pmatrix} \quad (2.52)$$

El orden del algoritmo viene dado por el número de derivadas que se consideran. Si se considera hasta la cuarta derivada es un algoritmo de quinto orden, si se considera hasta la tercera derivada es de cuarto orden y así sucesivamente. Los coeficientes  $c_j$  óptimos han sido tabulados por Gear y pueden encontrarse en la referencia [3].

En nuestras simulaciones hemos utilizado coordenadas cartesianas para estudiar la traslación y cuaterniones para la rotación. Como comprobación del buen funcionamiento del programa se verificó la conservación de la energía en el NVE, utilizando un potencial de fuerza desplazada<sup>3</sup>. Para permitir MD en el NVT hemos utilizado el método de reescalamiento de velocidades<sup>23</sup>. El potencial se truncó a una distancia entre los centros de masas  $r_c$ , igual a la mitad de la longitud de la caja. Debido a que el core no es convexo resulta conveniente utilizar  $r$  en vez de  $\rho$  para truncar pues entonces la contribución de largo alcance puede evaluarse con mayor facilidad. Esta contribución viene dada, suponiendo fluido uniforme a distancias mayores de  $r_c$  por<sup>12</sup>:

$$U^{cola}/N = 2 n \pi \int_{r_c}^{\infty} \langle u(r, \omega_1, \omega_2) \rangle_g r^2 dr \quad (2.53)$$

$$Z^{cola} = - 2 n \pi / (3 kT) \int_{r_c}^{\infty} r^3 \left\langle \left( \frac{\partial u(r, \omega_1, \omega_2)}{\partial r} \right) \right\rangle_{\omega_1, \omega_2} g dr \quad (2.54)$$

donde  $\langle \rangle_g$  indica promedio geométrico. Este promedio se calculó utilizando el método de Conroy de integración multidimensional con 3022 orientaciones<sup>24</sup>.

En las simulaciones se utilizó siempre un paso de tiempo  $\delta t^* = 0.0015$ , donde  $t^* = t / (m\sigma^2/c)^{1/2}$ . Se utilizó un código vectorial que permitió una rápida ejecución en el ordenador vectorial Cyber 205. A continuación presentamos la ficha técnica de las simulaciones realizadas:

Tabla 2.5 Ficha técnica de las simulaciones del propano	
Técnica : MD	Colectivo : NVT
Potencial: $u^K$ o $u^{VV}$ tomando como core dos varillas fundidas (fig.2.4.a)	
N = 256 CI = Red tipo $\alpha$ N <sub>2</sub> para el eje principal molecular y $\chi=0$	
n equilibrado : 3000	n promedios : 8000
Truncamiento del potencial : $r_v = (2.5 \sigma, 3 \sigma)$	
Ordenador: Cyber 205	C.P.U : 3 horas

## 2.8.2 BUSQUEDA DE PARAMETROS PARA EL PROPANO

Los dos modelos de potencial del propano que presentamos  $u^K$  y  $u^{VV}$  presentan cuatro parámetros ajustables,  $L^* = b/\sigma$ ,  $\lambda$ ,  $c$  y  $\sigma$ , donde  $b$  es la longitud de las varillas que componen el core y  $\lambda$  es el ángulo entre las varillas.  $L^*$  y  $\lambda$  determinan la geometría molecular,  $c$  escala las energías y  $\sigma$  las longitudes. Un procedimiento para determinar  $c$  y  $\sigma$ , una vez que la geometría molecular ha sido determinada, ha sido recientemente propuesto por Vega, Saager y Fischer<sup>25</sup>. Por lo tanto para aplicar este procedimiento necesitamos conocer  $\lambda$  y  $L^*$ . Para  $\lambda$  adoptamos el valor de 109.5 grados, que es el ángulo tetraédrico. Por lo tanto es necesaria una determinación de  $L^*$ . Así pues los parámetros del potencial se determinan en dos pasos, en el primero se determina un valor adecuado de  $L^*$  y en el segundo se determinan  $c$  y  $\sigma$ , una vez fijados  $L^*$  y  $\lambda$ .

### 2.9.2.1 DETERMINACION DE $L^*$

Nuestra intención es conseguir que el parámetro  $b$  adopte un valor próximo a la distancia de enlace C-C, que es 1.54 Å. Para ello utilizamos el segundo coeficiente del virial  $B_2$  y procedemos del siguiente modo:

- Fijamos  $\lambda=109.5$  grados y  $b=1.54$  Å
- Buscamos diferentes parejas de  $(c, \sigma)$  capaces de reproducir el valor experimental de  $B_2$  del propano  $B_2^E$  se calculó según:

$$B_2(T) = -0.5 \int \left( \langle e^{-\beta u(1,2)} \rangle_g - 1 \right) dr \quad (2.55)$$

utilizando el método de Conroy para la evaluación del promedio geométrico con 3022 orientaciones.

- Para decidir que par de  $(c, \sigma)$  es el mejor, realizamos MD en dos puntos de la rama líquida del equilibrio líquido-vapor, y comparamos los resultados de MD con los experimentales.
- Una vez escogido el mejor par  $(c_b, \sigma_b)$ ,  $L^*$  se determina según:  $L^* = b / \sigma_b \approx 1.54 / \sigma_b$ .

En la Tabla 2.6 mostramos los pares de valores  $(c, \sigma)$  obtenidos en la etapa b), para los potenciales  $u^K$  y  $u^{VV}$ . Como se puede observar en esta

Tabla  $\epsilon$  decrece casi linealmente con  $\sigma$ . Es también interesante resaltar que el cociente de  $\epsilon^K/\epsilon^{VV}$  es siempre próximo a 3. Recordemos que el modelo  $u^{VV}$  describe el potencial intermolecular utilizando 4 interacciones mientras que el  $u^K$  solo con una.

Pares de parámetros de potencial ( $\epsilon/k$ y $\sigma$ ) capaces de reproducir $B_2$ del propano (en el intervalo 220-550 K) para los modelos $u^K$ y $u^{VV}$ . b y $\lambda$ son fijos y valen 1.54 Å y 109.5 grados respectivamente.			
$\sigma/\text{Å}$	Varilla-Varilla ( $\epsilon^{VV}/k$ )/K	Kihara ( $\epsilon^K/k$ )/K	$\epsilon^K/\epsilon^{VV}$
3.55	145	425	2.93
3.65	139	412.5	2.97
3.70	136	405	2.98
3.735	134.5	400	2.97
3.77	133	396	2.98
3.85	129	387.5	3.00
3.923	125	375	3.00

Para decidir que par de valores ( $\epsilon, \sigma$ ) de la Tabla 2.6 es el óptimo, realizamos MD en la rama líquida del propano según indicamos en la etapa c). La Tabla 2.7 recoge los resultados obtenidos con el potencial  $u^{VV}$  del propano, y los parámetros de potencial varilla-varilla de la Tabla 2.6.

De los resultados de la Tabla 2.7 se deduce que el mejor juego de parámetros para el modelo  $u^{VV}$  del propano es  $\epsilon/k=134.5$  K y  $\sigma=3.735$  Å. Por lo tanto el valor de  $L^*$  que adoptaremos para el modelo  $u^{VV}$  vendrá dado por  $L^* = 1.54 / 3.735 = 0.4123$ . Para el modelo  $u^K$  podríamos determinar un valor de  $L^*$  utilizando el mismo procedimiento, pero como deseamos comparar ambos modelos entre sí, hemos decidido fijar la forma molecular en ambos modelos para evitar ambigüedades en la comparación.

Tabla 2.7

Resultados de MD del propano con el modelo  $U^{VV}$  y los parámetros de la Tabla 2.6. Se muestran el valor de la energía interna residual  $U$  y de la presión, obtenidos mediante MD (MD) y medidos experimentalmente (exp).

c/k	$\sigma/\text{\AA}$	T/K	$\text{Kg/m}^3$	$U^{\text{MD}}/(\text{NkT})$	$U^{\text{exp}}/(\text{NkT})$	$p^{\text{MD}}/\text{bar}$	$p^{\text{exp}}/\text{bar}$
125	3.923	235	576.36	-9.33	-8.65	1162	1.20
133	3.77	235	576.36	-9.00	-8.65	173	1.20
134.5	3.735	235	576.36	-8.88	-8.65	6	1.20
134.5	3.735	325	444.50	-4.65	-4.55	-49	17
136	3.70	235	576.36	-8.74	-8.65	-85	1.20
145	3.55	235	576.37	-8.52	-8.65	-506	1.20

Así pues la conclusión de esta sección 2.8.2.1 es que  $L^* = 0.4123$  y  $\lambda = 109.5$  representan un valor razonable de la geometría del propano. Una vez fijada la geometría, se hace necesaria una determinación precisa de  $c$  y  $\sigma$ . Esta se mostrará en la siguiente sección.

#### 2.8.2.2 DETERMINACION DE $c$ Y $\sigma$

El objetivo de este apartado es dar valores de  $c$  y  $\sigma$  para el propano, dentro de los modelos  $U^K$  y  $U^{VV}$ , una vez fijados  $L^* = 0.4123$  y  $\lambda = 109.5$ . Utilizaremos el procedimiento propuesto en la referencia [25] y utilizado con éxito para el refrigerante  $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$  (R152 a). El esquema de este procedimiento es el siguiente:

- Se realizan varias simulaciones a diferentes densidades reducidas  $n^*$ , a una temperatura reducida  $T^* = T/(c/k)$ , hasta determinar la densidad reducida a presión nula en la isoterma.
- Se repite el paso a) para una  $T^*$  diferente. Así tenemos ahora dos densidades reducidas a presión nula para dos temperaturas reducidas.
- Se elige un valor de prueba para  $c$ , de tal modo que la  $T^*$  se convierte ahora en temperaturas absolutas. A continuación se hacen



corresponder las densidades ortobáricas experimentales del propano a esas dos T absolutas con las dos densidades reducidas a presión nula, de tal modo, que se obtienen dos valores de  $\sigma$

d) Si los dos valores de  $\sigma$  hallados en el paso c) son diferentes se vuelve a realizar el paso c), hasta conseguir que los dos valores de  $\sigma$  sean idénticos. Cuando esto sucede, adoptamos  $\epsilon$  y  $\sigma$  como los parámetros del potencial intermolecular

En la Tabla 2.8 mostramos los resultados de MD utilizados para la determinación de las densidades reducidas a presión nula a dos temperaturas reducidas diferentes.

Tabla 2.8					
Resultados de MD utilizados para la determinación de los parámetros intermoleculares del propano. La geometría molecular impuesta es $L = 0.4123$ y $\lambda = 109.5$ grados. Se aplicaron correcciones de cola a la presión. $T^* = T / (\epsilon/k)$ y $p^* = p/(\epsilon/\sigma^3)$					
T <sup>*</sup>	Kihara		Varilla-varilla		
	n <sup>*</sup>	p <sup>*</sup>	T <sup>*</sup>	n <sup>*</sup>	p <sup>*</sup>
0.5875	0.41067	0.743	1.7472	0.4102	0.01836
0.5875	0.370	-0.00096	1.7472	0.405	-0.15189
0.5875	0.35	-0.1882	1.7472	0.395	-0.5265
0.8125	0.31633	0.11988	2.4164	0.40	1.9484
0.8125	0.28	-0.0122	2.4164	0.35	0.2606
0.8125	0.25	-0.05367	2.4164	0.335	0.0599
			2.4264	0.3163	-0.0721

Los parámetros obtenidos a partir de los resultados de la Tabla 2.8 para los modelos de Kihara  $u^K$  y varilla-varilla  $u^{VV}$ , utilizando los pasos a)-d) de este apartado se muestran en la Tabla 2.9. Allí hemos mostrado también otros parámetros de potencial obtenidos por otros autores pero utilizando el modelo site-site.

Tabla 2.9

Parámetros de potencial del propano, obtenidos por diferentes autores para el propano utilizando el potencial site-site, y obtenidos en este trabajo para el modelo de Kihara y el modelo varilla-varilla con el procedimiento descrito en esta sección.

Potencial	$\epsilon/k$	$\sigma/A$	$L^*$	$\lambda/\text{grados}$
Lustig I <sup>26</sup>	119.57	3.541	0.6124	90
Lustig II <sup>27</sup>	119.57	3.527	0.6124	90
Gupta I <sup>28</sup>	116	3.522	0.6124	90
Gupta II <sup>28</sup>	114.3	3.5405	0.5959	92.5
Toxvaerd <sup>29*</sup>	88.06, 59.38	3.87	0.3943	112.4
Kihara <sup>12</sup>	398.5	3.6095	0.4123	109.5
Varilla-Varilla <sup>12</sup>	128.9	3.7089	0.4123	109.5

\* )  $\text{CH}_3$  and  $\text{CH}_2$  tienen dos valores diferentes de  $\epsilon$  en este modelo.

El resultado de esta sección es, por lo tanto, el juego de parámetros  $L^*=0.4123$ ,  $\lambda=109.5$ ,  $\epsilon/k=398.5$  K,  $\sigma/A = 3.6095$  para el modelo de Kihara del propano y  $L^*=0.4123$ ,  $\lambda=109.5$ ,  $\epsilon/k=128.9$  K,  $\sigma/A = 3.7089$  para el modelo varilla-varilla del propano. En el siguiente apartado mostramos los resultados termodinámicos obtenidos mediante MD con estos juegos de parámetros frente a los resultados experimentales del propano real. Deseamos averiguar si es posible una descripción adecuada del propano con el potencial de Kihara, y si el potencial varilla-varilla, cuyo pozo depende de la orientación relativa es o no superior al modelo de Kihara.

### 2.8.3 RESULTADOS

Una vez determinados los parámetros del potencial se realizaron varias simulaciones en la región líquida del diagrama de fase del propano, y se procedió a una comparación sistemática entre los resultados de simulación y los experimentales, para la energía interna residual  $U$  y la presión. La Tabla 2.10 muestra esta comparación.

Tabla 2.10

Resultados de MD para el propano obtenidos con el modelo de Kihara y con el modelo varilla-varilla . Los parámetros del potencial utilizados se dieron en la Tabla 2.9 . Se han utilizado correcciones de cola a  $U$  y  $p$ . Los valores experimentales se tomaron de la Ref. [30] .

$T^*$	$n^*$	$T/K$	$Kg/m^3$	Kihara			
				$U^{MD}/(NkT)$	$U^{exp}/(NkT)$	$p^{MD}/bar$	$p^{exp}/bar$
0.514	0.4102	204.95	638.42	-11.13	-11.22	598	396
0.587	0.4102	234.11	638.59	-9.39	-9.61	862	817
0.587	0.50	234.11	778.46	-10.36	-10.50	6814	6755
0.594	0.3735	236.71	581.51	-8.50	-8.66	4	59
0.594	0.3992	236.71	621.61	-9.06	-9.25	579	553
0.738	0.3220	294.09	501.30	-5.64	-5.78	14	17
0.812	0.3163	323.78	492.50	-4.96	-5.07	140	144
0.812	0.40	323.78	622.76	-6.31	-6.38	1609	1612

$T^*$	$n^*$	$T/K$	$Kg/m^3$	Varilla-Varilla			
				$U^{MD}/(NkT)$	$U^{exp}/(NkT)$	$p^{MD}/bar$	$p^{exp}/bar$
1.075	0.4789	138.95	687.21	-17.78	-18.70	196	181
1.668	0.4390	215.07	630.04	-10.04	-10.48	464	401
1.747	0.4102	225.21	588.59	-8.88	-9.28	6.4	6.8
1.747	0.4473	225.21	641.88	-9.74	-10.10	828	754
2.293	0.3480	295.61	499.34	-5.49	-5.71	3	18
2.416	0.335	311.47	480.72	-4.97	-5.17	21	41
2.416	0.35	311.47	502.25	-5.21	-5.41	680	682

La concordancia encontrada en la Tabla 2.10 entre valores del modelo y experimentales es buena . Los valores de  $U$  de MD de ambos modelos , Kihara y varilla-varilla son siempre menos negativos que los experimentales. Las presiones de MD son también en general superiores a las experimentales , y hay que resaltar que están en la mayoría de los casos dentro del error experimental que es del orden del 2%. De la Tabla 2.10 se concluye que el potencial de Kihara es un buen potencial par efectivo para el propano. Más aun comparando los resultados del modelo de Kihara con el modelo varilla-varilla , vemos que los resultados no

mejoran al incorporar dependencia orientacional en la profundidad del pozo de potencial. Los resultados termodinámicos obtenidos por otros autores mediante MD utilizando un potencial site-site<sup>27,28</sup> no son superiores a los que mostramos en la Tabla 2.10 con el potencial de Kihara<sup>12</sup>. Concluimos por tanto que el potencial de Kihara que presentamos en esta memoria para el propano constituye un buen modelo de potencial par efectivo y no resulta en modo alguno inferior al más popular site-site.

Hemos evaluado también el valor del coeficiente de autodifusión del propano  $D$ . Este coeficiente puede evaluarse utilizando la fórmula de Einstein<sup>3</sup>:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left\langle \sum_{i=1}^N \Delta R_i^2 / N \right\rangle \quad (2.56)$$

que relaciona el coeficiente de autodifusión con la pendiente a tiempo infinito del desplazamiento cuadrático medio por partícula. Para el cálculo de  $D$ , hemos representado el desplazamiento cuadrático medio por partícula como una función del tiempo, calculado a tiempos grandes la pendiente, y dividido por 6 para obtener  $D$ . En la Tabla 2.11 mostramos los valores hallados del coeficiente de autodifusión del propano.

Tabla 2.11					
Estimación del coeficiente de autodifusión del propano mediante MD de los modelos Kihara y varilla-varilla. $D^* = D/(\sigma/(e/m)^{1/2})$					
Kihara					
$T^*$	$n^*$	$T/K$	$Kg/m^3$	$D^*$	$D \cdot 10^8/(m^2/s)$
0.587	0.50	234.1	778.5	0.002	0.0237
0.587	0.41	234.1	638.6	0.021	0.2075
0.812	0.40	323.8	622.8	0.039	0.3896
0.812	0.32	323.8	492.5	0.131	1.2958
Varilla-varilla					
$T^*$	$n^*$	$T/K$	$Kg/m^3$	$D^*$	$D \cdot 10^8/(m^2/s)$
1.747	0.50	225.2	717.5	0.020	0.1177
1.747	0.41	225.2	588.6	0.071	0.4091
2.416	0.40	311.4	574.0	0.099	0.5759
2.416	0.33	311.4	480.7	0.235	1.3635

Desgraciadamente , no existen en la literatura valores experimentales de D para el propano , mientras que si existen para otros hidrocarburos superiores como butano o decano. Por esta razón no nos es posible determinar la exactitud en nuestra estimación de D para el propano.

#### 2.8.4 ANALISIS DEL SEGUNDO COEFICIENTE DEL VIRIAL

Los parámetros de potencial determinados en la sección 2.8.2 se obtuvieron ajustando propiedades del propano en estado líquido . Del mismo modo, los otros modelos y parámetros de potencial de la Tabla 2.9 fueron determinados por otros autores ajustando los resultados de MD a propiedades experimentales del propano líquido. Queremos ahora analizar si estos modelos son o no capaces de reproducir propiedades de la fase gaseosa, como  $B_2$ . Para ello hemos evaluado  $B_2$  para el modelo de Kihara , para el modelo varilla-varilla , y para el modelo de Toxvaerd y hemos tomado el valor de  $B_2$  de los otros modelos de los trabajos originales. Para la evaluación de  $B_2$  hemos utilizado el método de Conroy de integración multidimensional con 3022 orientaciones relativas . Los resultados se muestran en la Tabla 2.12.

Tabla 2.12						
Segundo coeficiente del virial $B_2$ en $\text{cm}^3/\text{mol}$ del propano para los modelos de potencial de la Tabla 2.9 . También damos su valor experimental.						
T/K	Toxvaerd <sup>29+</sup>	Gupta <sup>128</sup>	Gupta <sup>1128</sup>	Kihara	Vari.-Vari.	Exp. <sup>21</sup>
220	-614	-674	-683	-638	-637	-763 <sup>+30</sup>
280	-382	-408	-413	-392	-391	-445 <sup>+20</sup>
350	-245	-256	-261	-248	-248	-276 <sup>+10</sup>
430	-158	-162	-156	-158	-158	-177 <sup>+5</sup>
550	-84	-84	-87	-82	-83	-97 <sup>+5</sup>
+ Calculado por nosotros mismos con los parámetros de Toxvaerd de la Tabla 2.10.						

Todos los  $B_2$  calculados a partir de parámetros ajustados al estado líquido son mayores que los experimentales. Esto es así para diferentes juegos de parámetros obtenidos por diferentes autores e incluso para diferentes modelos de potencial. Esto indica que el potencial par efectivo utilizado para describir la termodinámica del estado líquido posee una profundidad de pozo menor que el verdadero potencial par, que es el que interviene en  $B_2$ . Esto concuerda con lo que se ha encontrado en líquidos simples como los gases nobles, donde para un potencial Lennard-Jones (12-6) el valor de  $\epsilon$  que ajusta propiedades en estado líquido es menor que el valor de  $\epsilon$  que se encuentra a partir de ajuste a  $B_2$ .

Lustig ha encontrado que el potencial de tres cuerpos (ver sección 1.5.1) realiza una contribución positiva a  $p$  y  $U$  en el propano líquido<sup>27</sup>. Es por lo tanto razonable pensar que en el propano el potencial par efectivo posee un pozo menos profundo que el verdadero potencial par. Esto explicaría el signo de las diferencias encontradas entre  $B_2$  experimental y  $B_2$  calculado a partir de modelos capaces de reproducir propiedades en fase líquida.

Recientemente han aparecido cálculos *ab-initio* del potencial intermolecular del propano para algunas orientaciones relativas<sup>28</sup>. Queremos ahora examinar si los modelos propuestos Kihara y varilla-varilla, son capaces de reproducir estos resultados *ab-initio* y si el potencial site-site se muestra ahora superior al potencial de Kihara al comparar con los resultados cuánticos.

En la figura 2.5 mostramos esta comparación para dos orientaciones relativas. El potencial de Kihara, o el varilla-varilla concuerdan mucho mejor con los resultados *ab-initio* que el modelo site-site. Más aún, puede decirse que para las dos orientaciones relativas escogidas los modelos empíricos Kihara y varilla-varilla reproducen cuantitativamente los cálculos cuánticos.

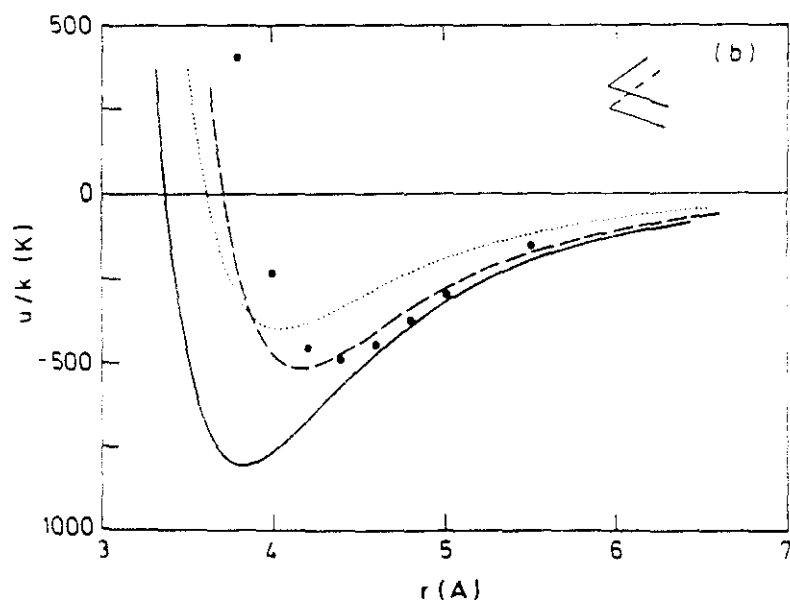
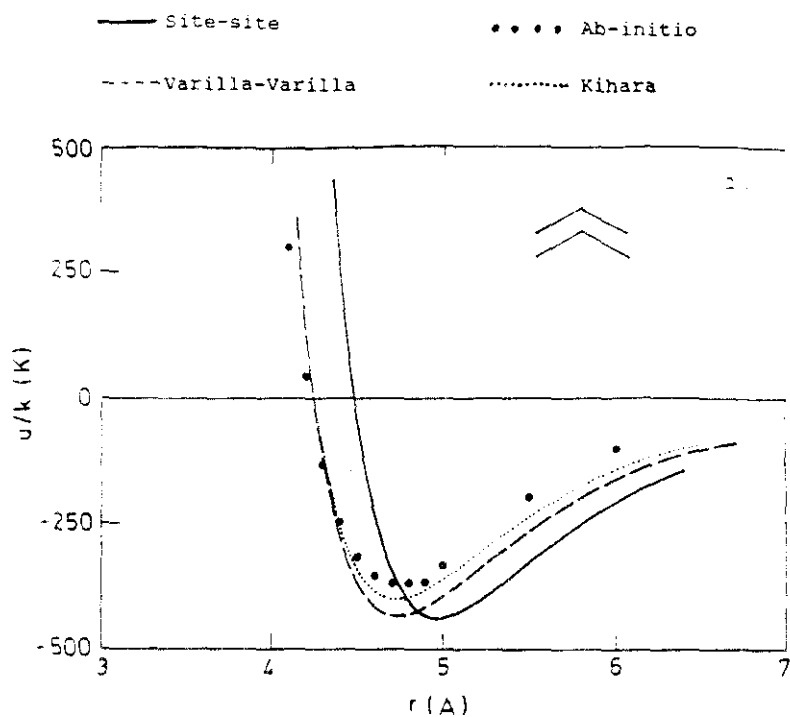


Figura 2.5

## 2.9 MC DE MOLECULAS LINEALES CUADRUPOLES DE KIHARA :

### ESTUDIO DEL DIOXIDO DE CARBONO

El dióxido de carbono es una molécula de gran interés industrial . Motivados por su importancia hemos intentado investigar las posibilidades del potencial de Kihara para la descripción de las propiedades termodinámicas de esta sustancia. Sin embargo una diferencia fundamental con el  $N_2$  y con el propano es la presencia de un fuerte momento cuadrupolar . El modelo de potencial deberá incorporar por tanto, no solo la forma molecular y las fuerzas dispersivas a través del potencial de Kihara, sino también un término electrostático debido a la interacción entre los cuadrupolos . Utilizaremos un cuadrupolo ideal para describir el término electrostático del potencial . El esquema de esta sección es el siguiente : primero describiremos el modelo de potencial y algunos detalles de la simulación, a continuación describiremos el procedimiento utilizado para la búsqueda de parámetros de potencial , luego mostraremos los resultados obtenidos en la fase líquida y concluiremos con un análisis del segundo coeficiente del virial.

#### 2.9.1 DETALLES SOBRE MC DE MODELOS DE KIHARA CUADRUPOLES LINEALES

El modelo de potencial que vamos a utilizar para la descripción del  $CO_2$  viene dado por :

$$u(1,2) = u^K(1,2) + u_{QQ}(1,2) \quad (2.57)$$

donde  $u^K$  es el potencial de Kihara de la ecuación (1.94) y  $u_{QQ}$  es el potencial entre dos cuadrupolos ideales dado por la ecuación (1.101) . El core molecular para el potencial de Kihara será una varilla . Los parámetros del potencial son ahora,  $L$ ,  $\epsilon$ ,  $\sigma$  y  $Q$  donde el cuadrupolo reducido  $Q$  se define como  $Q = Q / (4\epsilon\sigma^5)^{1/2}$  . Cuando se calcula la energía interna del sistema es interesante calcular no solo su valor total  $U$  sino también la contribución proveniente de la interacción cuadrupolar  $U^Q$  de acuerdo a las expresiones :

$$U = \sum_{i < j} u(i,j) \quad (2.58)$$



$$U^Q = \sum_{i < j} \sum u_{QQ}(i,j) \quad (2.59)$$

donde  $u(i,j)$  está definido en la ecuación (2.57).

Aunque el potencial de Kihara  $u^K$  presenta un pozo de potencial cuyo valor es independiente de la orientación relativa, la inclusión del término cuadrupolar en la ecuación (2.57) cambia esta dependencia. La orientación de las moléculas en forma de T se ve fuertemente estabilizada por la presencia del cuadrupolo. En la figura 2.6 mostramos el potencial intermolecular dado por la ecuación (2.57) para varias orientaciones relativas, cuando no existe cuadrupolo  $Q = 0$  y cuando este toma el valor  $Q = 2$ , para la elongación  $L = 0.8118$ . La presencia del cuadrupolo modifica por tanto de manera importante el potencial par. Algunas orientaciones, carecen ahora de mínimo de potencial debido a la fuerte repulsión electrostática.

Las simulaciones realizadas en este apartado son análogas a las realizadas en el MC del  $N_2$ , y la única diferencia es la inclusión del término cuadrupolar. En las contribuciones de cola no se ha tenido en cuenta la contribución cuadrupolar, puesto que suponiendo fluido uniforme, vale exactamente 0, pero si la contribución del potencial de Kihara que se evaluó del mismo modo indicado para el  $N_2$ . La presencia del cuadrupolo hace que el número de pasos requeridos para conseguir una exactitud dada en la evaluación de las propiedades termodinámicas sea mayor.

A continuación presentamos la ficha técnica de las simulaciones :

Tabla 2.13 Ficha técnica de las simulaciones del $CO_2$	
Técnica : MC	Colectivo : NVT
Potencial : Potencial de Kihara tomando como core una varilla más interacción cuadrupolo ideal-cuadrupolo ideal	
N = 256	CI = Red $\alpha$ $N_2$
n equilibrado : 5000	n promedios : 10000
Truncamiento del potencial : $\rho_v = 2.5 \sigma$	
Ordenador: DEC station 5000	C.P.U : 8 horas

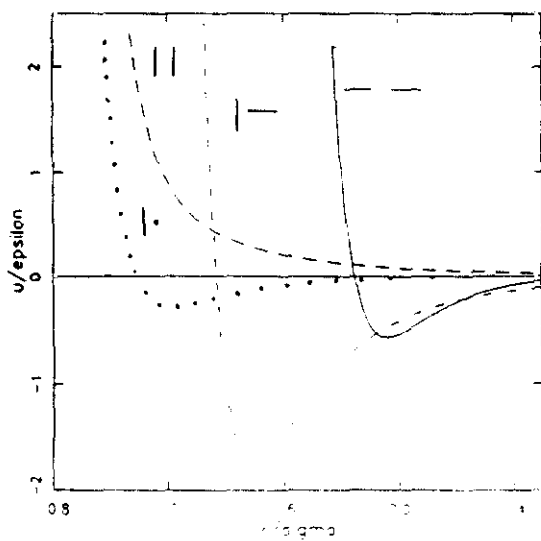
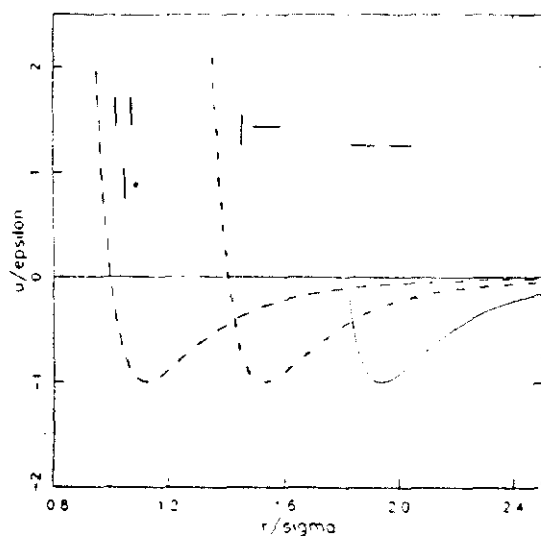


Figura 2.6

## 2.9.2 DETERMINACION DE LOS PARAMETROS DEL POTENCIAL

Cuatro parámetros independientes necesitan ser determinados,  $L^*$ ,  $\epsilon$ ,  $\sigma$  y  $Q^*$ . Fijaremos desde el principio  $L^* = 0.8118$  que es el valor adoptado por Boublík en su estudio teórico del  $\text{CO}_2$ <sup>31</sup>. Este valor concuerda además aproximadamente con el propuesto por Kihara<sup>32</sup>  $L^* = 0.782$  y el escogido por Fischer<sup>33</sup> y colaboradores en su estudio del  $\text{CO}_2$  con el modelo site-site  $L^* = 0.793$ . Los parámetros fueron determinados según el siguiente esquema:

a) Se escogen cuatro valores de  $Q^{*2}$  para ser estudiados  
 $Q^* = 0, 1.5, 2.5, 3.5$ .

b) Para cada valor de  $Q^*$  se estudian varias isocoras y se determina la energía interna residual a presión nula en cada isocora.

c)  $\epsilon$  se determina entonces para cada valor de  $Q^*$  haciendo corresponder la energía interna residual a presión nula de MC con el valor experimental obtenido extrapolando a presión nula una ecuación empírica de estado del  $\text{CO}_2$ .

d)  $\sigma$  se obtiene entonces minimizando la desviación entre los valores de la  $p$  obtenidos mediante MC y los valores experimentales.

e) Una vez obtenidos los parámetros para cada valor de  $Q^*$  se realizan simulaciones en fase líquida y se observa que valor de  $Q^*$  logra una mejor descripción del  $\text{CO}_2$ .

En la Tabla 2.14 presentamos los parámetros así obtenidos<sup>34</sup>, junto al valor del cuadrupolo previsto por el modelo. En la Tabla 2.15 presentamos los resultados de simulación utilizados para la determinación de los parámetros a cada valor de  $Q^*$ . En todos los casos el modelo da valores del cuadrupolo inferiores al valor experimental, que es para el  $\text{CO}_2$  de  $Q = -4.3 \cdot 10^{-26}$  esu. El valor de  $\sigma$  es prácticamente el mismo en todos los modelos, como puede apreciarse en la Tabla 2.14, de tal modo que el volumen molecular no cambia de un modelo a otro. Cuando el valor de  $Q^*$  crece el valor de  $\epsilon$  decrece, lo cual parece lógico pues de este modo es posible conseguir que la energía interna a una densidad

dada no varía apreciablemente pues los cambios en  $Q^*$  y  $\epsilon$  se compensan. Este mismo comportamiento se encontró en el estudio de una molécula dipolar<sup>25</sup>.

Así pues, parece una conclusión general que cuando se buscan parámetros de potencial para moléculas multipolares, el valor del volumen molecular determinado por  $\sigma$  no se ve afectado por la variación de los parámetros energéticos, mientras que el valor del multipolo reducido y el valor de  $\epsilon$  se encuentran correlacionados de tal modo que un incremento de uno de ellos provoca una disminución del otro.

Tabla 2.14				
Parámetros de potencial del $\text{CO}_2$ obtenidos a partir de los resultados de la Tabla 2.15. $L=0.8118$ .				
Juego de parámetros	$Q^*$	$(\epsilon/k)/K$	$\epsilon/\text{\AA}$	$Q \cdot 10^{-26} \text{esu}$
JP1	0	340	2.815	0
JP2	1.5	304.5	2.82	-2.85
JP3	2.5	271	2.82	-3.48
JP4	3.5	239	2.8275	-3.89

En el siguiente apartado mostraremos los resultados termodinámicos obtenidos con los parámetros de la Tabla 2.14 junto a los valores experimentales y decidiremos de acuerdo al paso e) de busca de parámetros que juego de parámetros resulta optimo para la descripción del  $\text{CO}_2$ .

Tabla 2.15

Resultados de MC utilizados para la obtención de parámetros de potencial en el  $\text{CO}_2$  con el potencial de Kihara más cuadrupolo ideal  $L = 0.8118$  para todos los resultados de la Tabla.

$Q^{-2}$	$n$	$\gamma$	$U/NKT$	$U^Q/NKT$	$Z$
0	0.325	0.7333	-5.885	0	0.022
0	0.325	0.75	-5.738	0	0.152
0	0.35	0.65	-7.296	0	-0.050
0	0.35	0.70	-6.711	0	0.396
1.5	0.30	0.85	-5.118	-0.597	-0.059
1.5	0.30	1	-4.191	-0.453	0.706
1.5	0.325	0.80	-5.994	-0.732	-0.054
1.5	0.325	0.85	-5.569	-0.667	0.294
1.5	0.35	0.70	-7.606	-1.009	-0.402
1.5	0.35	0.75	-6.994	-0.894	0.057
2.5	0.325	0.90	-5.983	-1.468	-0.016
2.5	0.325	0.95	-5.600	-1.3608	0.342
2.5	0.3425	0.855	-6.761	-1.712	-0.053
2.5	0.3425	0.875	-6.553	-1.654	0.122
2.5	0.36	0.85	-7.184	-1.862	0.406
2.5	0.36	0.90	-6.655	-1.67	0.851
2.5	0.36	0.95	-6.238	-1.546	1.124
2.5	0.36	1	-5.834	-1.431	1.557
3.5	0.3425	0.9833	-6.616	-2.423	0.004
3.5	0.3425	1.05	-6.046	-2.174	0.530
3.5	0.36	0.9333	-7.449	-2.784	0.046
3.5	0.36	1	-6.811	-2.508	0.566

### 2.9.3 RESULTADOS TERMODINAMICOS PARA EL $\text{CO}_2$

Para decidir qué juego de parámetros describe con mayor exactitud el comportamiento del  $\text{CO}_2$  , hemos llevado a cabo simulaciones en varios puntos del diagrama de fase . Los resultados se muestran en la Tabla 2.16 para varios juegos de parámetros . No se incluyen los resultados para  $Q = 3.5$  porque no mejoran la descripción del fluido. Los resultados que se presentan corresponden a dos isotermas sub-críticas y una super-crítica . Para las dos isotermas sub-críticas , la densidad más pequeña corresponde a un punto próximo a la densidad ortobarica del líquido . Hemos incluido también en la Tabla 2.16 los resultados de un modelo más elaborado de  $\text{CO}_2$  utilizado por Luckas y colaboradores<sup>35</sup> . Este modelo incluye tres centros (LJ) , con valores de  $\epsilon$  y  $\sigma$  diferentes para C y O , cuadrupolo puntual y un término que contempla la anisotropía de la fuerzas dispersivas .

Comparando los resultados obtenidos con el juego de parámetros 1 (JP1) y con el juego de parámetros 3 (JP3) vemos que en efecto la inclusión del cuadrupolo en el modelo del  $\text{CO}_2$  mejora la descripción de la termodinámica de este . Los resultados obtenidos con el modelo JP3 concuerdan bien con los resultados experimentales , y dan resultados ligeramente inferiores a los obtenidos con otro modelo mucho más sofisticado.

Volvamos ahora nuestra atención sobre el hecho de que el cuadrupolo previsto por todos los juegos de parámetros de la Tabla 2.14 es inferior al experimental. Una explicación de esto podría ser el hecho de que estamos utilizando un cuadrupolo ideal en lugar de un modelo más elaborado de cargas puntuales que reproduzca mejor la distribución de cargas en el  $\text{CO}_2$  . Lombardero y colaboradores<sup>37</sup> han mostrado que para un modelo de esferas duras fundidas o hard-dumbbells (HD), con  $L=0.6$  existen diferencias entre las propiedades termodinámicas obtenidas con un cuadrupolo ideal<sup>37</sup> y con un modelo cuadrupolar de cargas discretas<sup>38</sup> . Estas diferencias son apreciables a densidades altas y valores altos de  $Q$  . Las mismas conclusiones se obtuvieron para el modelo gaussiano duro de solapamiento o hard gaussian overlap (HGO)<sup>39,40</sup> . Además , en estos estudios<sup>37,40</sup> se ha encontrado que un fluido con cuadrupolo ideal presenta una energía interna cuadrupolar mas negativa que el modelo con cargas discretas cuadrupolares , de tal modo que se necesita un valor

inferior de  $Q^*$  para ajustar los resultados de energía interna del modelo de cargas cuadrupolares. Estos resultados caminan en la dirección de las desviaciones encontradas entre el valor de  $Q$ , obtenidos por los modelos (ver Tabla 2.15) y el valor experimental del  $CO_2$ .

Tabla 2.16						
Comparación entre los resultados de MC para el modelo de Kihara cuadrupolar del $CO_2$ y los valores experimentales. Los juegos de parámetros (JP) se dieron en la Tabla 2.14.						
U/(KJ/mol)						
T/K	densidad/(mol/l)	Exp. <sup>36</sup>	JP1	JP2	JP3	Ref. [35]
230	25.68	-13.24	-13.13	-13.15	-13.19	-13.19
230	27.71	-14.26	-14.22	-14.25	-14.35	-14.18
270	21.78	-10.86	-10.82	-10.73	-10.66	-10.83
270	27.09	-13.42	-13.58	-13.45	-13.42	-13.30
350	5.20	-2.85	-2.75	-2.65	-2.58	-2.84
350	23.36	-10.68	-11.16	-10.87	-10.64	-10.78
p/bar						
T/K	densidad/(mol/l)	Exp. <sup>36</sup>	JP1	JP2	JP3	Ref. [35]
230	25.68	12	25	23	16	44
230	27.71	504	635	620	462	529
270	21.78	50	-37	46	77	32
270	27.09	1003	1112	1143	1051	999
350	5.20	100	94	103	109	100
350	23.36	1002	1005	1083	1120	1017

Así pues, el modelo JP3 proporciona una buena descripción de la termodinámica del  $CO_2$  líquido en un amplio rango de temperaturas y densidades.

#### 2.9.4. RESULTADOS PARA EL SEGUNDO COEFICIENTE DEL VIRIAL DEL $CO_2$

El segundo coeficiente del virial del  $CO_2$  ha sido calculado con los juegos de parámetros de la Tabla 2.15, utilizando el método de Conroy. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.17 junto a los valores experimentales. La concordancia entre los resultados del modelo y los experimentales no es buena. Además en la mayoría de los casos, el valor

calculado de  $B_2$  resulta inferior al valor experimental. Esta misma desviación fue encontrada en el estudio previo del propano. El modelo JP3 que suministra la mejor descripción de la fase líquida, es el que

Tabla 2.17				
Segundo coeficiente del virial del $\text{CO}_2$ obtenido con los juegos de parámetros de la Tabla 2.14. También mostramos su valor experimental.				
T/K	$B_2(T)/(\text{cm}^3/\text{mol})$			
	Exp. <sup>36</sup>	JP1	JP2	JP3
210	*	-247	-235	-229
250	-184.5	-174	-162	-154
300	-122.7	-120	-109	-100
400	-60.5	-63	-54	-47
600	-12.1	-15	-9	-4

obtiene peores resultados para la fase gaseosa. Concluimos, por tanto, que el modelo JP3 constituye un buen potencial par efectivo del  $\text{CO}_2$  para la fase líquida. Sin embargo una buena descripción simultánea del comportamiento del líquido y del gas no puede conseguirse para el  $\text{CO}_2$  utilizando el potencial de Kihara cuadrupolar.



# REFERENCIAS

- [1] J.P.Hansen e I.R.Mc.Donald, " Theory of simple liquids " ,Academic Press,Londres,(1986)
- [2] B.P.Demidovich e I.A.Maron, " Cálculo numérico fundamental " , Paraninfo,Madrid . (1985)
- [3] M.P.Allen y D.J.Tildesley, " Computer simulation of liquids " , Clarendon,Oxford,(1987)
- [4] W.W.Wood y F.R.Parker, J.Chem.Phys.,27,720,(1957)
- [5] A.Rahman,Physical Review,A 136,405,(1964)
- [6] H.Goldstein, " Mecánica clásica " ,Aguilar,Madrid,(1972)
- [7] D.J.Evans y S.Murad,Molec.Phys.,34,327,(1977)
- [8] P.Sevilla y S.Lago,Comput.Chem.,9,39,(1985)
- [9] S.Lago y C.Vega,Comput.Chem.,12,343,(1988)
- [10] T.Boublik,Molec.Phys.,27,1415,(1974)
- [11] C.Vega y D.Frenkel, Molec.Phys.,67,633,(1989).
- [12] C.Vega y S.Lago,J.Chem.Phys.,93,8171,(1990)
- [13] R.E.Eppenga y D.Frenkel,Molec.Phys.,52,1303,(1984)
- [14] C.G.Gray y K.E.Gubbins, " Theory of Molecular Fluids " ,Vol.I, Oxford Univ.Press.,Oxford ,(1984)
- [15] W.Steele,J.Chem.Phys.,39,3197,(1963)
- [16] T.Boublik e I.Nezbeda,O.Trnka,Czech.J.Phys.,8 26,1081,(1976)
- [17] T.Boublik e I.Nezbeda,Coll.Czech.Chem.Comm.,51,2301,(1986).
- [18] A.Koide y T.Kihara,Chem.Phys.,5,34,(1974)
- [19] T.Boublik,Molec.Phys.,32,1737,(1976).
- [20] R.T.Jacobsen y R.B.Stewart,J.Phys.Chem.Ref.Data,2,757,(1973)
- [21] J.H.Dymond y E.B.Smith, " The virial coefficients of pure gases and mixtures . A critical compilation " . Oxford, Clarendon Press,(1980)
- [22] C.W.Gear,Report ANL 7126, Argonne National Labortory,(1966)
- [23] J.M.Haile y S.Gupta,J.Chem.Phys.,79,3067,(1983)
- [24] H.Conroy,J.Chem.Phys.,47,5307,(1967)
- [25] C.Vega,B.Saager y J.Fischer,Molec.Phys.,68,1079,(1989)
- [26] R.Lustig,Molec.Phys.,59,173,(1986)
- [27] R.Lustig y W.Steele,Molec.Phys.,65,475,(1988)
- [28] S.Gupta ,J.Yang y N.R.Kestner,J.Chem.Phys.,89,3733,(1988)
- [29] S.Toxwaerd,J.Chem.Phys.,91,3716,(1989)

- [30] B. A. Younglove y J. F. Ely, J. Phys. Chem. Ref. Data, **16**, 577, (1987)
- [31] T. Boublik, J. Phys. Chem., **92**, 2629, (1988)
- [32] T. Kihara, Adv. Chem. Phys., **33**, 51, (1975).
- [33] J. Fischer, R. Lustig, H. Breitenfelder-Manske y W. Lemming,  
Molec. Phys., **52**, 485, (1984)
- [34] C. Vega y K. E. Gubbins, resultados no publicados.
- [35] Luckas y Lucas, Fluid Phase Equilibria, **45**, 7, (1989)
- [36] S. Angus, B. Armstrong y K. S. deReuck, International  
Thermodynamics Tables of the fluid state, Vol. 3,  
Carbon dioxide, Pergamon Press, New York, (1973)
- [37] M. Lombardero, C. Martin, E. Lomba y J. L. F. Abascal, J. Phys. Chem.,  
**93**, 4636, (1989)
- [38] M. C. Wojcik y K. E. Gubbins, J. Phys. Chem., **88**, 6559, (1984)
- [39] T. Boublik, C. Vega, S. Lago y M. Diaz-Peña, Molec. Phys., **71**, 1193, (1990)
- [40] C. Vega y T. Boublik, resultados sin publicar.

## CAPITULO 3

### TEORIA DE PERTURBACIONES UTILIZANDO EL POTENCIAL DE KIHARA

#### 3.1 INTRODUCCION

En el capítulo anterior hemos explorado mediante simulación las posibilidades del potencial de Kihara. Los resultados obtenidos han demostrado que constituye un buen potencial par efectivo. Aunque los resultados de simulación son exactos para el modelo estudiado, presentan el grave inconveniente de que habitualmente la obtención de las propiedades termodinámicas para un estado requiere del orden de varias horas de C.P.U en ordenadores grandes. Es deseable por tanto el desarrollo de teorías que sean capaces de mantener una exactitud aceptable en los resultados, al tiempo que reducen el tiempo de cálculo al menos en un orden de magnitud.

En este capítulo formularemos una teoría de perturbaciones para fluidos moleculares no polares y la aplicaremos a los sistemas estudiados en el capítulo anterior. La teoría de perturbaciones que aplicaremos, con algunas modificaciones, fue formulada originalmente por Fischer<sup>1</sup>, y extendida a mezclas por Fischer y Lago<sup>2</sup>. Esta teoría ha sido aplicada a sistemas lineales y no lineales<sup>3</sup> que interaccionan según un potencial site-site. Recientemente Padilla y Lago<sup>4,5</sup> la han aplicado a moléculas lineales que interaccionan a través del potencial de Kihara. En este trabajo la extenderemos a moléculas de cualquier geometría, permitiendo así la aplicación de la teoría a cualquier molecular no polar sin restricciones de forma. Esta aplicación se mostrara en el capítulo siguiente, donde aplicaremos la teoría a sustancias tan variadas como ciclopropano, ozono, benceno...etc.

La teoría de Fischer ha sido aplicada a un gran número de sistemas y sus mezclas, utilizando en la mayor parte de los casos el potencial site-site. La utilización sistemática del potencial site-site ha limitado

enormemente las posibilidades de mejora sistemática de la teoría, puesto que el sistema de referencia es en este caso muy difícil de simular. Por lo tanto durante prácticamente una década no ha sido posible comprobar una por una las diferentes aproximaciones de la teoría. Sin embargo esta situación cambia radicalmente cuando se utiliza el potencial de Kihara. En este caso la simulación del sistema de referencia es, como veremos en este capítulo, muy fácil lo que permite comprobar una por una las diferentes aproximaciones teóricas. De este modo mostraremos en este capítulo cuál es la principal debilidad de la teoría donde una mejora es necesaria. El ánimo del capítulo es, por tanto, una comparación directa entre la teoría y la simulación del modelo, que permita revelar las deficiencias del tratamiento teórico, abriendo así las puertas a una mejora sistemática.

En el apartado 3.2 formularemos la teoría, en el apartado 3.3 los detalles numéricos de los cálculos, en los apartados 3.4 y 3.5 llevaremos a cabo una comparación sistemática entre los resultados teóricos y los resultados de simulación, tanto para el sistema de referencia como para el potencial total y finalmente en el apartado 3.6 propondremos una mejora empírica de la teoría.

### 3.2 FORMULACION DE LA TEORIA

Desarrollaremos la teoría sin especificar la forma del potencial aunque posteriormente la aplicaremos al potencial de Kihara, definido en el capítulo 1 (ec.1.94).

Sea un sistema de  $N$  partículas que interactúa según un potencial par aditivo  $u(1,2)$ . Este potencial se puede dividir en un potencial de referencia  $u_0(1,2)$  y uno de perturbación  $u_1(1,2)$  de acuerdo al criterio establecido por Mo y Gubbins<sup>6</sup>:

$$u_0(1,2) = u(r_{12}, \omega_1, \omega_2) - u_{\min}(\omega_1, \omega_2) \quad r_{12} < r_{12\min}(\omega_1, \omega_2) \quad (3.1)$$

$$u_0(1,2) = 0 \quad r_{12} > r_{12\min}(\omega_1, \omega_2) \quad (3.2)$$

$$u_1(1,2) = u_{\min}(\omega_1, \omega_2) \quad r_{12} < r_{12\min}(\omega_1, \omega_2) \quad (3.3)$$

$$u_1(1,2) = u(r_{12}, \omega_1, \omega_2) \quad r_{12} > r_{12\min}(\omega_1, \omega_2) \quad (3.4)$$

donde  $r_{12\min}(\omega_1, \omega_2)$  es el valor de  $r_{12}$  en el que aparece un mínimo en el potencial para la orientación  $(\omega_1, \omega_2)$   $u_{\min}(\omega_1, \omega_2)$  es el valor del potencial en ese mínimo. De acuerdo a la división formulada por las ecuaciones (3.1)-(3.4) el sistema de referencia incorpora todas las fuerzas repulsivas del sistema. En el caso de líquidos simples esta división suele denominarse WCA<sup>7</sup> (Weeks, Chandler, Andersen), y ha quedado claro a través de varios estudios que para estos fluidos las fuerzas repulsivas determinan la estructura del fluido a altas densidades. La división definida por (3.1)-(3.4) bien podría llamarse WCA generalizada puesto que extiende el espíritu básico de la WCA a fluidos moleculares. En este capítulo mostraremos resultados que demuestran inequívocamente que también en líquidos moleculares las fuerzas repulsivas determinan la estructura del fluido a altas densidades.

La energía libre residual  $A^{\text{res}}$  del sistema que interacciona según  $u(1,2)$  puede desarrollarse en serie en torno al sistema que interacciona según  $u_0(1,2)$  cuya energía libre residual es  $A_0^{\text{res}}$  para dar<sup>8</sup>:

$$\frac{A^{\text{res}}}{NkT} = \frac{A_0^{\text{res}}}{NkT} + \frac{A_1}{NkT} + \frac{A_2}{NkT} + \dots \quad (3.5)$$

Los términos de perturbaciones de primer y segundo orden  $A_1$  y  $A_2$  respectivamente, vienen dados, cuando se utiliza el criterio definido por las ecuaciones (3.1)-(3.4) para definir el potencial de referencia, por:

$$U_1 = \sum_{i < j} \sum u_1(i, j) \quad (3.6)$$

$$A_1/N = \langle U_1 \rangle_0 = n/2 \int u_1(r_{12}, \omega_1, \omega_2) g_0(r_{12}, \omega_1, \omega_2) dr_{12} d\omega_1 d\omega_2 \quad (3.7)$$

$$A_2 = -1/(2kT) (\langle U_1^2 \rangle_0 - \langle U_1 \rangle_0^2) \quad (3.8)$$

de donde se deduce que  $A_1$  representa el promedio del potencial de perturbación sobre el sistema de referencia y  $A_2$  representa las fluctuaciones del potencial de perturbación en el sistema de referencia. Estos promedios sobre el sistema de referencia se representan por  $\langle \rangle_0$ .

Las ecuaciones (3.5)-(3.8), coinciden con el esquema de

perturbaciones que denominamos clásico en el primer capítulo, con una elección WCA del sistema de referencia. Hasta aquí todo es exacto, y el único problema es por lo tanto la determinación de  $A_0^{res}$ , y de la estructura del sistema de referencia dada por su función de correlación par  $g_0(1,2)$  que nos permita la evaluación del término  $A_1^{res}$ . Es ahora cuando se introducen aproximaciones para la evaluación de  $A_0^{res}$  y  $g_0(1,2)$ . Estas aproximaciones son:

1) Para obtener  $A_0^{res}$ , utilizaremos un desarrollo BLIP<sup>9</sup> (ver capítulo 1) de un sistema duro que interacciona según  $u_H(1,2)$  alrededor del sistema de referencia  $u_0(1,2)$ . En este desarrollo se mantendrá constante la geometría del modelo (distancia entre sites en el modelo site-site o longitud de las varillas en el modelo de Kihara). El diámetro del cuerpo duro equivalente, se obtendrá a cada densidad y temperatura, anulando el primer término del desarrollo BLIP, es decir:

$$n/2 \int ( \exp(-\beta u_0) - \exp(-\beta u_H) ) y_0(r_{12}, \omega_1, \omega_2) dr_{12} d\omega_1 d\omega_2 = 0 \quad (3.9)$$

De este modo podemos escribir  $A_0^{res}$  hasta primer orden del desarrollo BLIP como:

$$A_0^{res} = A_H^{res} \quad (3.10)$$

2)  $A_H^{res}$  puede hallarse si se conoce la ecuación de estado del sistema duro equivalente a través de la relación:

$$A_H^{res}/(NkT) = \int_0^n (Z_H(n') - 1) / n' \quad dn' \quad (3.11)$$

Necesitamos por lo tanto la ecuación de estado del sistema duro. Existen ahora dos posibilidades:

2.A) Utilizar alguna de las ecuaciones de estado (EOS) propuestas para cuerpos convexos duros.

Estas ecuaciones pueden escribirse de un modo general como:

$$Z_H = \frac{pV}{NkT} = \frac{(1 + k_1 \eta + k_2 \eta^2 + k_3 \eta^3)}{(1 - \eta)^3} \quad (3.12)$$

Los coeficientes  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  para la ecuación ISPT<sup>10</sup> (improved scaled particle theory), y para las ecuaciones de Nezbeda<sup>11</sup> y de Boublik<sup>12</sup> se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1			
Valores de los parámetros $k_1$ , $k_2$ y $k_3$ de la Eq. (3.12) para tres ecuaciones de estado diferentes de cuerpos convexos.			
EOS	$k_1$	$k_2$	$k_3$
ISPT <sup>10</sup>	$(3\alpha - 2)$	$(3\alpha^2 - 3\alpha + 1)$	$-\alpha^2$
Nezbeda <sup>11</sup>	$(3\alpha - 2)$	$(\alpha^2 + \alpha - 1)$	$-\alpha(5\alpha - 4)$
Boublik <sup>12</sup>	$(3\alpha - 2)$	$(3\alpha^2 - 3\alpha + 1)$	$-\alpha(6\alpha - 5)$

El parámetro de no esfericidad  $\alpha$  y la fracción de empaquetamiento  $\eta$  vienen definidos por:

$$\eta = n V_H \quad (3.13)$$

$$\alpha = (R_H S_H) / (3 V_H) \quad (3.14)$$

donde  $R_H$ ,  $S_H$  y  $V_H$  son el radio medio de curvatura, la superficie y el volumen del cuerpo duro respectivamente (ver Apéndice A). Sustituyendo la ecuación (3.12) en la (3.11) obtenemos para  $A_H^{\text{res}}$ :

$$A_H^{\text{res}}/NkT = \frac{\eta (c_1 + c_2 \eta)}{(1 - \eta)^2} + c_3 \ln(1 - \eta) \quad (3.15)$$

$$c_1 = (k_1 - k_3 + 2) \quad (3.16)$$

$$c_2 = (3k_3 + k_2 - k_1 - 3) / 2 \quad (3.17)$$

$$c_3 = -(k_3 + 1) \quad (3.18)$$

El radio medio de curvatura  $R_H$  está definido para un cuerpo convexo y por lo tanto  $\alpha$  (ec. (3.14)) puede hallarse fácilmente para cuerpos convexos<sup>13</sup>. Para cuerpos no convexos se hace necesaria una definición de  $\alpha$ . Hemos considerado dos criterios diferentes:

2.A.1) Evaluar  $V_H$  y  $S_H$  del cuerpo duro que estamos analizando y tomar  $R_H$  de un cuerpo convexo de forma similar. Así por ejemplo para el modelo de Kihara del propano (ver capítulo 2) una elección razonable de

cuerpo convexo similar al modelo sería el cuerpo duro paralelo al triángulo definido por las dos varillas.

2.A.2) En el caso de un cuerpo convexo el segundo coeficiente del virial puede expresarse fácilmente en función de  $\alpha$  como :

$$B_2/V_H = (1 + 3\alpha) \quad (3.19)$$

La relación (3.19) es exacta para cuerpos convexos duros. Para cuerpos no convexos podemos considerar (3.19) como la definición<sup>14</sup> de  $\alpha$ .

2.B) Obtener la ecuación de estado del cuerpo duro a través de análisis de coeficientes del virial.

Utilizaremos de nuevo la ecuación (3.12) para representar  $Z_H$  pero ahora los coeficientes  $k_1, k_2, k_3$  se obtendrán a partir de los coeficientes segundo, tercero y cuarto del virial :  $B_2, B_3, B_4$ , del modelo considerado.

3) Para determinar la estructura del sistema de referencia , utilizaremos la teoría RAM (ver apartado 1.4.3.2) de orden cero para la función de correlación indirecta<sup>15</sup>. Es decir la estructura del sistema de referencia  $u_0(1,2)$  , se desarrolla en torno a un nuevo sistema de referencia  $\phi_{RAM}(r_{12})$  , lo que constituye un segundo esquema de perturbaciones impuesto sobre el primero. El potencial  $\phi_{RAM}(r_{12})$  viene definido en esta memoria por :

$$\exp(-\beta \phi_{RAM}(r_{12})) = \langle \exp(-\beta u_0(r_{12}, \omega_1, \omega_2)) \rangle_g \quad (3.20)$$

La aproximación de orden cero de la función de correlación indirecta viene dada por (ver ec(1.75)) :

$$y_0(r_{12}, \omega_1, \omega_2) = y_{RAM}(r_{12}) \quad (3.21)$$

donde  $y_{RAM}(r_{12})$  es la función de correlación indirecta del sistema que interacciona según  $\phi_{RAM}(r_{12})$ . Con la aproximación de la ecuación (3.21),  $g_0(r_{12}, \omega_1, \omega_2)$  puede obtenerse como :

$$g_0(r_{12}, \omega_1, \omega_2) = \exp(-\beta u_0(r_{12}, \omega_1, \omega_2)) y_{RAM}(r_{12}) \quad (3.22)$$

La ecuación (3.22) constituye la aproximación fundamental a la



estructura del sistema de referencia. La dependencia angular de  $g_0(1,2)$  en la ecuación (3.22) se establece a través del factor de Boltzmann  $e_0(1,2)$ . El conocimiento de  $g_0(1,2)$  implica por lo tanto el conocimiento a cada  $T$  y  $n$  de la estructura del sistema esférico  $\Phi_{RAM}(r_{12})$ . La función de distribución radial del sistema de referencia  $G_0(r_{12})$  puede obtenerse a partir de (3.22) según :

$$G_0(r_{12}) = \langle g_0(r_{12}, \omega_1, \omega_2) \rangle_g = g_{RAM}(r_{12}) \quad (3.23)$$

De acuerdo a la ecuación (3.23), la teoría RAM de orden cero para la función de correlación indirecta (ecuación (3.21)), aproxima la función de distribución radial del sistema de referencia anisótropo  $u_0(1,2)$  por la del sistema esférico  $\Phi_{RAM}(r_{12})$ .

4) La estructura del sistema  $\Phi_{RAM}(r_{12})$  se obtiene mediante resolución de la ecuación OZ, utilizando alguna de las relaciones de cierre habituales PY, o RHNC (ver apartado 1.3) :

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + n \int c(r_{13}) h(r_{23}) dr_3 \quad (OZ) \quad (3.24)$$

$$c(r_{12}) = (1 + h(r_{12})) (1 - \exp(-\beta u(r_{12}))) \quad (PY) \quad (3.25)$$

$$c(r_{12}) = h(r_{12}) - B_{HS}(r_{12}) - \beta u(r_{12}) - \ln(h(r_{12}) + 1) \quad (RHNC) \quad (3.26)$$

En el caso de la RHNC<sup>16</sup>, la función puente  $B(r_{12})$  ( que es idéntica aunque cambiada de signo a la función  $d(1,2)$  definida en el apartado 1.3 del capítulo 1 ) se toma de un sistema de esferas duras  $B_{HS}(r_{12})$  cuyo diámetro equivalente  $d_{HS}$  se establece a través de la condición<sup>17</sup> :

$$\int_0^\infty (g_{RAM}(r_{12}) - g_{HS}(r_{12})) \frac{dB_{HS}(r_{12})}{d d_{HS}} dr_{12} = 0 \quad (3.27)$$

5) El término  $A_1$  puede obtenerse substituyendo  $g_0(1,2)$  de la ec. (3.22) en la ecuación (3.7). El resultado final para  $A_1$  es entonces :

$$A_1/N = 2 n \pi \int_0^\infty \langle u_1 \exp(-\beta u_0) \rangle_g g_{RAM}(r_{12}) r_{12}^2 dr_{12} \quad (3.28)$$

6) La evaluación del término de segundo orden  $A_2$  resulta complicada debido a que para su evaluación es necesario conocer la función de correlación de 3 y 4 cuerpos. Incluso recurriendo a la aproximación de superposición es necesario integrar sobre el espacio de las posiciones y orientaciones de hasta 4 partículas lo que resulta muy complejo numéricamente. Por otra parte, esperamos que con la división WCA del potencial total, la serie de perturbaciones resulte rápidamente convergente de tal modo que la contribución del término  $A_2$  a  $A^{\text{res}}$  sea pequeña a densidades altas. Por estas razones hemos recurrido a aproximaciones más sencillas para su estimación. Barker y Henderson desarrollaron dos aproximaciones para  $A_2$  en fluidos simples<sup>18</sup>, denominadas compresibilidad macroscópica (MC) y compresibilidad local (LC). En este trabajo, hemos extendido estas aproximaciones a fluidos moleculares suponiendo, igual que en el trabajo original de Barker y Henderson que las fluctuaciones en el número de partículas en celdas del espacio de fase son independientes y que pueden relacionarse con la compresibilidad del sistema. Las formulas finales cuando se toma la ec. (3.22) para la descripción de la estructura del sistema de referencia son<sup>19</sup>:

$$A_2/NkT = - \frac{\pi n}{kT} \left( \frac{\delta n}{\delta p} \right)_0 \int_0^\infty \langle u_1^2 \exp(-\beta u_0) \rangle_g y_{\text{RAM}}(r_{12}) r_{12}^2 dr_{12} \quad (3.29)$$

$$A_2/NkT = - \frac{\pi n}{kT} \left( \frac{\delta n}{\delta p} \right)_0 \frac{\delta}{\delta n} \left( n \int_0^\infty \langle u_1^2 \exp(-\beta u_0) \rangle_g y_{\text{RAM}}(r_{12}) r_{12}^2 dr_{12} \right) \quad (3.30)$$

La ecuación (3.29) es la aproximación de compresibilidad macroscópica y la ec. (3.30) es la aproximación de compresibilidad local.

Diferentes versiones de la teoría se obtienen:

- De la utilización de diferentes EOS para describir el comportamiento del sistema de referencia.
- De la utilización de diferentes criterios ( en el caso de cuerpos no convexos ) para la definición de  $\alpha$ .
- De la utilización de PY o RHNC para la resolución de la ecuación OZ, con el potencial  $\phi_{\text{RAM}}(r_{12})$ .
- De usar teoría de perturbaciones de primer o segundo orden.

- De la elección de la aproximación para el término  $A_2$  (MC o LC) cuando se toma hasta el segundo orden .

Hasta ahora no hemos especificado la forma del potencial intermolecular y por lo tanto la teoría de perturbaciones descrita en este apartado puede ser aplicada a cualquier modelo de potencial. En esta memoria lo aplicaremos al potencial de Kihara definido por<sup>20</sup> :

$$u(\rho) = 4 \epsilon \{ (\sigma/\rho)^{12} - (\sigma/\rho)^6 \} \quad (3.31)$$

$$\rho = \text{Mínima distancia entre los cores} \quad (3.32)$$

En esta memoria escogeremos cores formados por varias varillas que pueden o no estar ligadas entre sí. En este caso  $\rho$  puede obtenerse como :

$$\rho = \text{mínimo } \{ \rho_{ij} \} \quad (3.33)$$

donde  $\rho_{ij}$  es la distancia mínima entre la varilla  $i$  de la molécula 1 y la varilla  $j$  de la molécula 2 y donde el símbolo  $\{ \}$  indica el conjunto de todos los pares de varillas  $ij$ .

La división WCA generalizada (ecs (3.1)-(3.4)) puede aplicarse con facilidad al potencial de Kihara (ecs.(3.31)-(3.32)) . Se obtiene entonces para el sistema de referencia  $u_0$  y el de perturbación  $u_1^5$  :

$$u_0 = u(r_{12}, \omega_1, \omega_2) + \epsilon \quad \rho < 2^{1/6} \sigma \quad (3.34)$$

$$u_0 = 0 \quad \rho > 2^{1/6} \sigma \quad (3.35)$$

$$u_1 = -\epsilon \quad \rho < 2^{1/6} \sigma \quad (3.36)$$

$$u_1 = u(r_{12}, \omega_1, \omega_2) \quad \rho > 2^{1/6} \sigma \quad (3.37)$$

En el siguiente apartado describiremos brevemente los detalles numéricos necesarios para el desarrollo de la teoría que hemos formulado en este apartado.

### 3.3 DETALLES NUMERICOS

Para el desarrollo de la teoría descrita en el apartado anterior, se ha escrito el programa ALBA. El programa consta de 2600 sentencias y el algoritmo de trabajo se resume brevemente en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2
Esquema del programa ALBA utilizado en el desarrollo de la teoría de perturbaciones del apartado 3.1
a) Lectura de la geometría molecular y parámetros de potencial
b) Evaluación de promedios utilizando el método de Conroy <sup>21</sup>
Se han evaluado los siguientes promedios :
$\langle \exp(-\beta u_0) \rangle_g$ , $\langle u_1 \exp(-\beta u_0) \rangle_g$ , $\langle u \exp(-\beta u_0) \rangle_g$ , $\langle u_1^2 \exp(-\beta u_0) \rangle_g$ , $\langle \exp(-\beta u_H) \rangle_g$ .
c) Evaluación del segundo coeficiente del virial del sistema de referencia, del potencial total y de los cuerpos duros correspondientes.
d) Resolución de la ecuación integral OZ para el potencial $\phi_{RAM}(r_{12})$ a cada densidad y temperatura con las relaciones de cierre PY o RHNC.
e) Obtención de $A_0^{res}$ , $A_1$ , $A_2$ utilizando para ello los promedios del apartado b), $g_{RAM}(r_{12})$ del apartado d), y el segundo coeficiente del virial del apartado c) para el cálculo de $\alpha$ .
f) Obtención de otras magnitudes termodinámicas como presión, energía interna, entropía, energía libre de Gibbs.

A continuación daremos algunos detalles numéricos de los pasos (a) a (f) del algoritmo (Tabla 3.2).

Los promedios indicados en el paso (b) se realizaron con 4822 orientaciones. El promedio  $\langle \exp(-\beta u_H) \rangle_g$  necesario para la determinación del diámetro del cuerpo duro según la condición BLIP (ec.3.9), se ha determinado para 100 valores del diámetro, con un salto en el valor del diámetro de  $0.001 \sigma$ . El tiempo de C.P.U consumido en el cálculo de promedios para el modelo de Kihara del propano descrito en el

capítulo 2 es de unas 6 horas con un ordenador personal IBM PS/2 80-041 para 8 temperaturas diferentes. En el cálculo de estos promedios se ha utilizado el algoritmo de cálculo de mínimas distancias entre varillas cuya formulación matemática se da en el Apéndice B.

$B_2$  del sistema de referencia, del sistema de Kihara y de los sistemas cueros estudiados ha sido evaluado utilizando la regla de Simpson para realizar la integración de la ecuación (2.55).

La resolución de la ecuación OZ para  $\phi_{RAM}(r_{12})$  ha sido realizada utilizando el algoritmo de Labik y Malihevsky<sup>22</sup>. Este algoritmo constituye un método muy eficiente de resolución de la OZ de sistemas esféricos, siendo su eficiencia superior incluso a la del algoritmo formulado por Gillan<sup>23</sup>. Detalles sobre el algoritmo se dan en el Apéndice C. La resolución de la OZ a una temperatura y densidad dada mediante la aproximación FY consume unos 15 segundos de C.P.U en el ordenador personal IBM PS/2 80-041. Si se utiliza la relación RHNC para cerrar la ecuación OZ el tiempo de resolución es entonces de 60 segundos, debido fundamentalmente a que la condición (3.27) debe ser resuelta iterativamente. La función puente de esferas duras  $B_{HS}(r_{12})$ , necesaria para la resolución de la RHNC, se obtiene de la parametrización dada por Labik y Malihevsky<sup>24,25</sup>. En el apéndice D se dan detalles sobre esta parametrización. Todas las transformaciones entre el espacio real y el espacio de Fourier se han llevado a cabo utilizando transformadas rápidas de Fourier<sup>26</sup>. En la resolución de la ecuación OZ se han utilizado generalmente 512 puntos, con un espaciado de  $\Delta=0.0125$   $\sigma$ . La determinación del diagrama de fase de una sustancia requiere la resolución de la ecuación OZ para unos 500 estados termodinámicos. Esta resolución de la OZ en 500 estados consume por tanto unas dos horas de C.P.U en el ordenador personal IBM PS/2 80-041.

El paso (e) del algoritmo se realiza fácilmente una vez obtenidos los promedios del paso (b) y resuelta la ecuación OZ. Las integraciones necesarias en la evaluación de  $A_1$  y  $A_2$  y de la condición BLIP (3.9) se realizaron utilizando la regla de Simpson.

Una vez obtenida  $A^{res}$ , la presión puede calcularse fácilmente a través de la relación termodinámica (ver ec. (1.5)):

$$Z \approx 1 + \left( \frac{\partial (A^{res}/NKT)}{\partial n} \right)_T n^* \quad (3.38)$$

La energía interna residual  $U^{\text{res}}$  puede obtenerse a través de la relación :

$$U^{\text{res}}/Nk = \left\{ \frac{\partial}{\partial} \left( \frac{A^{\text{res}}/NkT}{(1/T)} \right) \right\}_n \quad (3.39)$$

Si suponemos que la estructura del fluido viene dada por las fuerzas repulsivas y utilizando la ec.(3.22) para  $g_0$ ,  $U^{\text{res}}$  puede obtenerse a partir de :

$$U^{\text{res}}/N = 2 \pi n \int \langle u \exp(-\beta u_0) \rangle_g y_{\text{RAM}}(r_{12}) r_{12}^2 dr_{12} \quad (3.40)$$

La expresión (3.40) será la que utilizaremos en este trabajo para determinar  $U^{\text{res}}$ .

El resto de propiedades residuales pueden calcularse fácilmente a través de las relaciones :

$$G^{\text{res}}/(NkT) = A^{\text{res}}/(NkT) + (Z - 1) \quad (3.41)$$

$$S^{\text{res}}/(Nk) = U^{\text{res}}/(NkT) - A^{\text{res}}/(NkT) \quad (3.42)$$

$$H^{\text{res}}/(NkT) = U^{\text{res}}/(NkT) + (Z - 1) \quad (3.43)$$

En el siguiente apartado iremos comprobando las diferentes aproximaciones de la teoría que hemos formulado en el apartado 3.2.

### 3.4 COMPROBACION DE LAS APROXIMACIONES TEORICAS PARA SISTEMAS DE KIHARA

En este apartado iremos comprobando la bondad de las diferentes aproximaciones de la teoría de perturbaciones propuesta en el apartado 3.2 cuando se aplica al potencial de Kihara

#### 3.4.1 OBTENCION DE LA ESTRUCTURA DEL SISTEMA RAM

En la ecuación (3.20) definimos el potencial RAM  $\phi_{\text{RAM}}(r_{12})$ . La estructura del sistema RAM se obtiene a través de la resolución de la OZ

utilizando PY o RHNC como relaciones de cierre. Queremos comprobar cual de estas dos aproximaciones es superior<sup>27</sup> a la hora de describir la estructura del potencial esférico  $\phi_{\text{RAM}}(r_{12})$ .

Para este propósito hemos calculado  $\phi_{\text{RAM}}(r_{12})$  para diversos modelos moleculares de Kihara. Los cores de los modelos escogidos se ilustran en la figura 3.1. Corresponden a un modelo lineal (figura 3.1.a), a un modelo angular del propano (figura 3.1.b) y a un modelo del gauche<sup>+</sup> butano (figura 3.1.c). La anisotropía de estos modelos puede definirse en términos de  $L^*$  que representa el cociente entre la longitud de la/s varilla/s  $l$  y el parámetro del potencial  $\sigma$ , esto es  $L^* = l / \sigma$ .

En la figura 3.2.a mostramos el factor de Boltzmann correspondiente a  $\phi_{\text{RAM}}(r_{12})$  para diferentes modelos lineales y en la figura 3.2.b para el modelo del propano. Recordemos que  $\phi_{\text{RAM}}(r_{12})$  fue definido en la ec.(3.20).  $r^*$  se define como  $r_{12}/\sigma$ . En la figura 3.2.a se aprecia cómo el alcance del potencial RAM aumenta con la elongación del modelo, esto es, con  $L^*$ . En efecto, para modelos lineales, el factor de Boltzmann del potencial RAM comienza a tomar valores apreciables alrededor de  $r^* = 1$ , y se hace exactamente uno para  $r^* = 2^{1/6} \sigma + L^*$ . Como puede apreciarse en la figura 3.2 el potencial RAM es puramente repulsivo pues el factor de Boltzmann es una función monótona creciente. Este potencial repulsivo es tanto más blando cuanto mayor es el alcance del potencial. Por tanto el potencial RAM repulsivo correspondiente a un modelo lineal con  $L^* = 1$  será más blando que el correspondiente a  $L^* = 0.15$ .

En la figura 3.2.b mostramos el factor de Boltzmann del potencial RAM del modelo del propano junto al de un modelo lineal que tiene el mismo alcance. Puesto que el alcance de ambos potenciales es el mismo, ambos potenciales coinciden a distancias grandes. A pequeñas distancias existen diferencias sin embargo apreciables entre ambos modelos. El modelo lineal comienza a tomar valores diferentes de cero alrededor de  $r^* = 1$ , mientras que el modelo angular comienza en torno a  $r^* = 1.1$  y estas diferencias persisten en un intervalo apreciable de distancias. La conclusión que podemos obtener de esta figura 3.2.b es que la forma molecular continua estando presente en el potencial RAM a pesar de que este representa un promedio orientacional. Si se sustituye el potencial RAM de un modelo angular por el potencial RAM de un modelo lineal del mismo alcance, existirán diferencias apreciables en la forma de ambos potenciales.

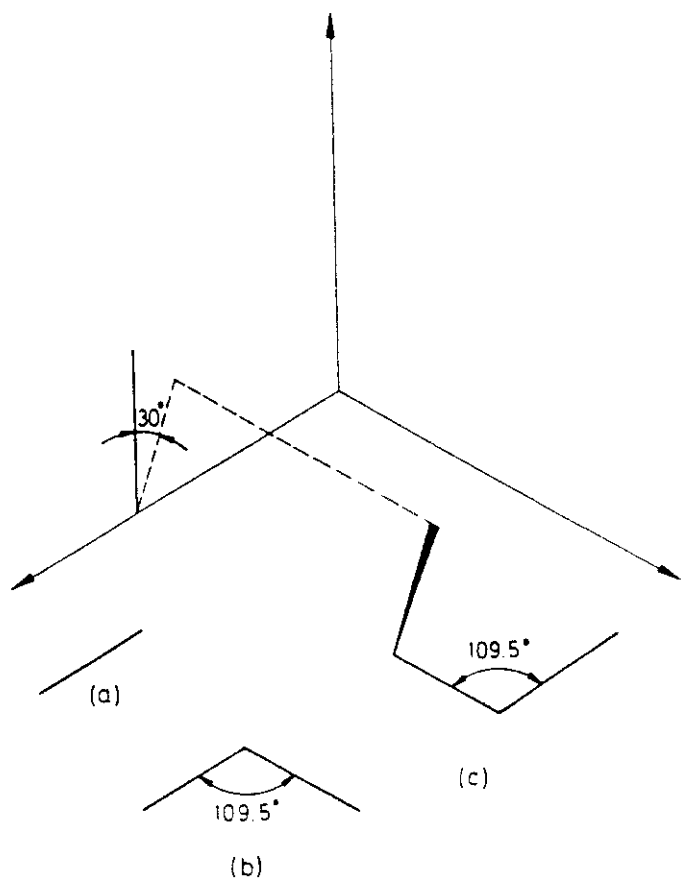


Figura 3.1



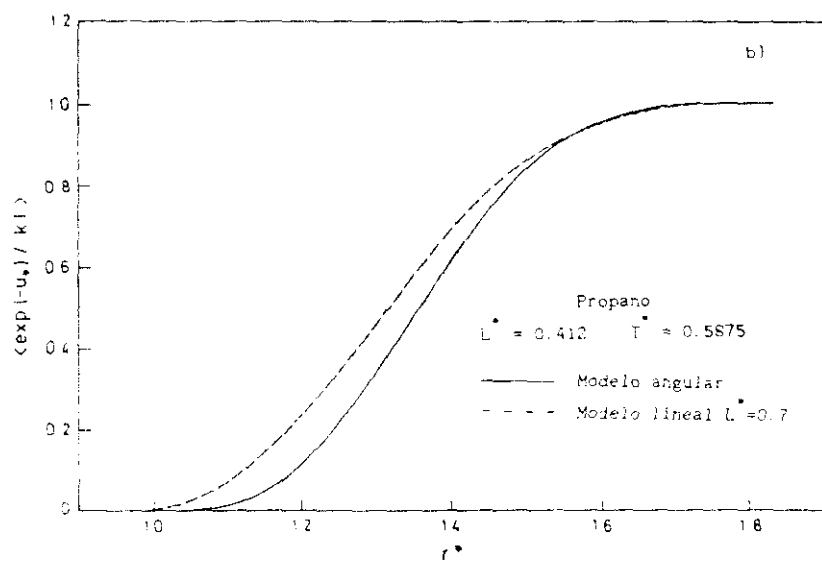
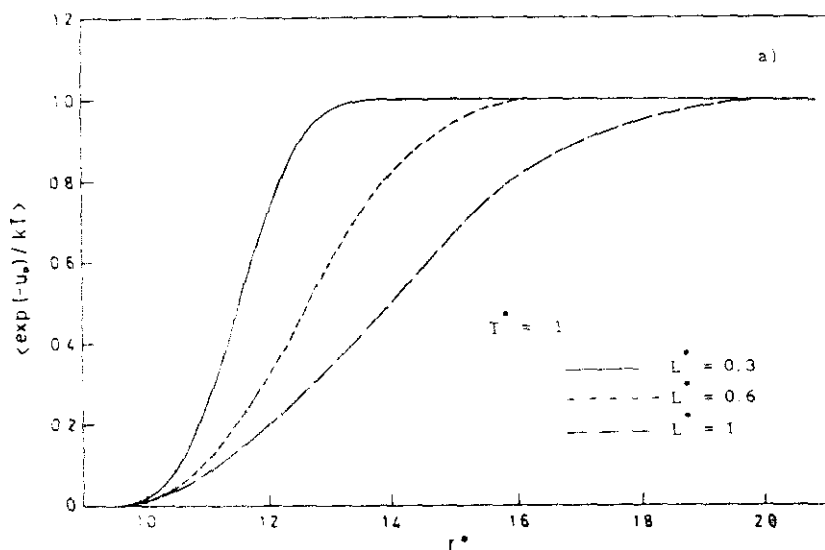


Figura 3.2

Una vez obtenido el potencial RAM para varios modelos lineales, para un modelo angular del propano y para un modelo de varillas del gauche\* butano, hemos procedido a la resolución de la ecuación 02, con las aproximaciones PY y RHNC. Como queremos dilucidar si existen diferencias entre ambas aproximaciones y si alguna de ellas es superior, hemos realizado simulación por Monte Carlo de un fluido esférico que interacciona según el potencial  $\phi_{RAM}(r_{12})$ . La ficha técnica (ver capítulo 2) de estas simulaciones del potencial RAM esférico se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Ficha técnica de las simulaciones del potencial RAM	
Técnica : MC	Colectivo : NVT
Potencial : Potencial $\phi_{RAM}(r_{12})$ (ec.3.20) para varios modelos lineales, un modelo del propano y otro del gauche* butano	
N = 216	CI=Red fcc
n equilibrado : 2000	n promedios : 2000
Truncamiento del potencial : No	
Ordenador : IBM PS/2 80-041	C.P.U. : 12 horas

En la figura 3.3 se muestran los resultados obtenidos mediante MC (puntos) y mediante las aproximaciones PY (línea continua) y RHNC (línea discontinua) para  $L^*=0.15$ ,  $T^*=1$  y fracción de empaquetamiento definida en la ec.(2.45)  $\eta=0.4$ . Como se ve los resultados teóricos concuerdan muy bien con los de simulación y no existen diferencias apreciables entre PY y RHNC. La fig.3.4 es idéntica a la fig.3.3 pero ahora tenemos  $L^*=0.6$ ,  $T^*=1$ . La figura 3.4.a muestra los resultados para  $\eta=0.2$  y la figura 3.4.b para  $\eta=0.4$ . Como se ve a densidades intermedias (fig.3.4.a) de nuevo los resultados teóricos concuerdan muy bien con los de MC y no existen diferencias apreciables entre PY y RHNC. Sin embargo a densidades altas, características del líquido, PY comienza a desviarse de los resultados de MC mientras que RHNC se ajusta muy bien a ellos. La figura 3.5 es idéntica a la 3.4 en cuanto a condiciones termodinámicas pero ahora  $L^*=1$ . A bajas densidades (fig.3.5.a), de nuevo todos los resultados concuerdan pero a densidades altas (fig.3.5.b) PY se desvía sustancialmente de los resultados de simulación mientras que RHNC

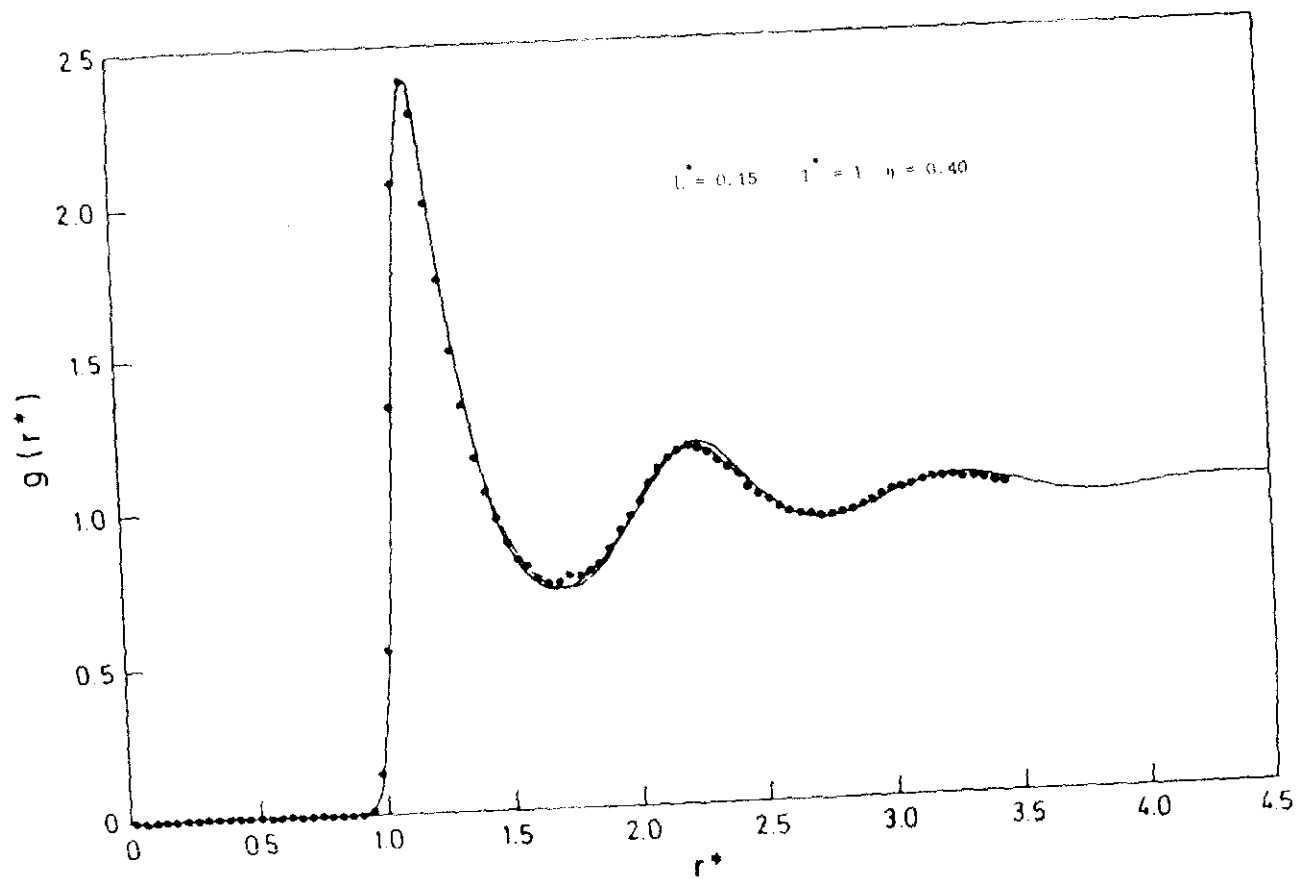


Figura 3.3

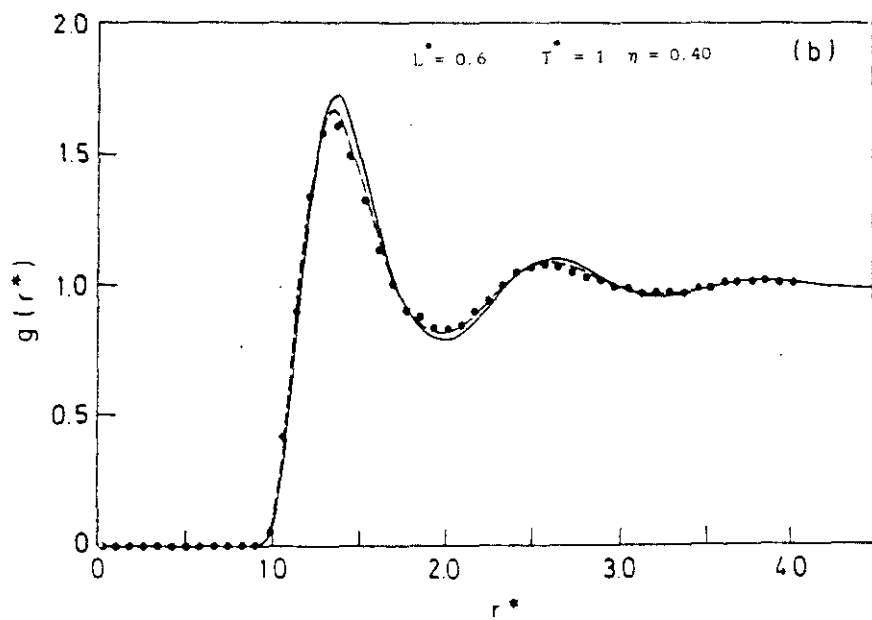
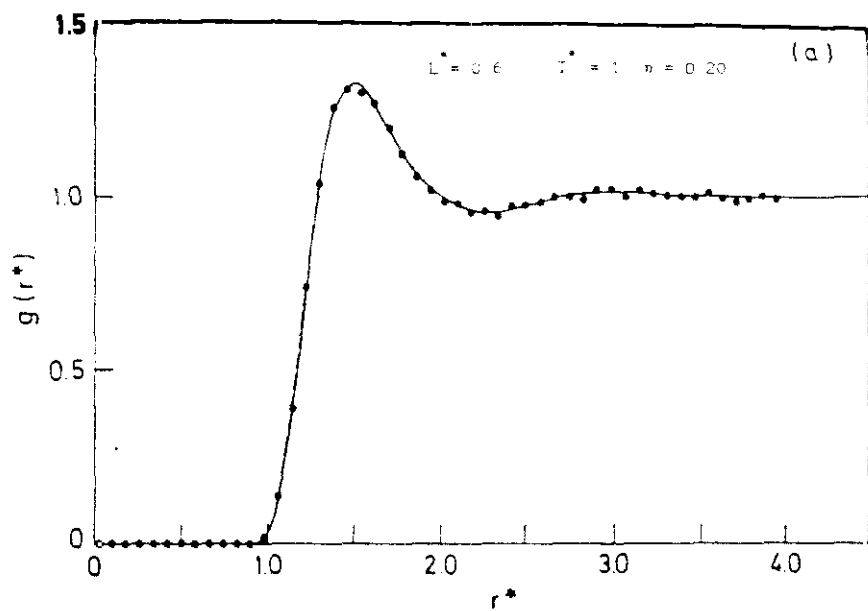


Figura 3.4

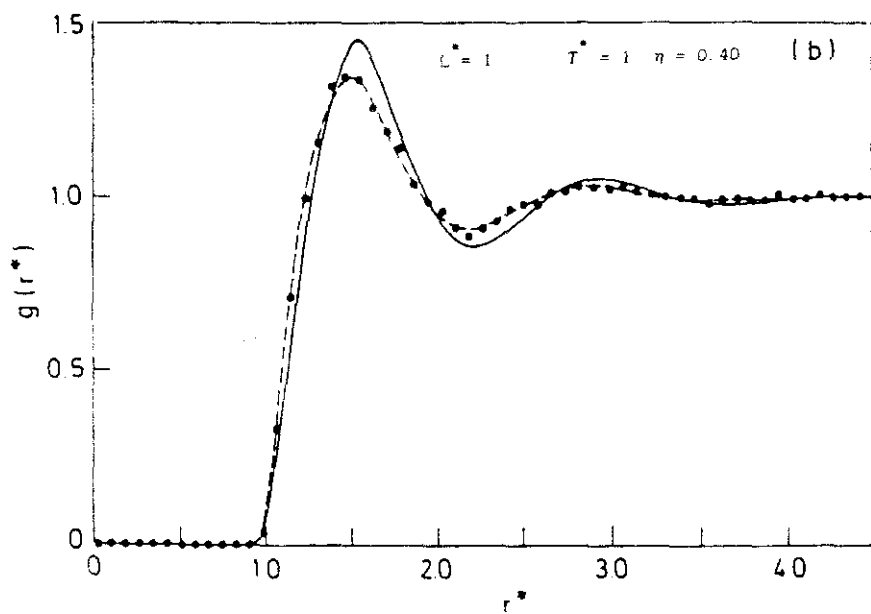
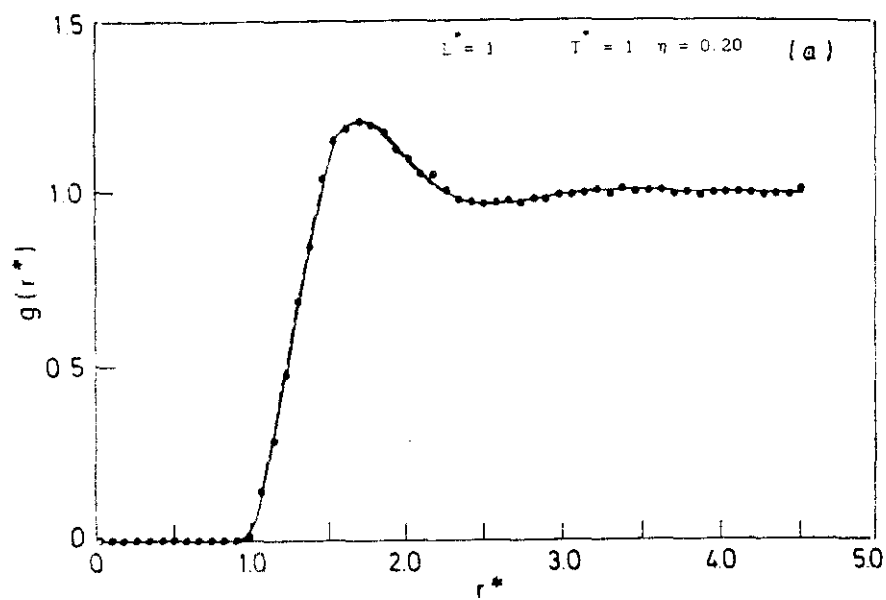


Figura 3.5

concuera perfectamente con MC

Las conclusiones parecen claras para modelos lineales y ahora queremos investigar el comportamiento en modelos no lineales. La figura 3.6 muestra los resultados de MC, PY y RHNC del potencial  $\phi_{RAM}(r, \rho)$  del modelo de Kihara del propano (fig. 2.4) para  $L^* = 0.4123$ ,  $T^* = 0.5875$  y  $n^* = 0.2$  (3.6.a) o  $n^* = 0.41$  (3.6.b). De nuevo encontramos el mismo comportamiento descrito para modelos lineales con alto  $L^*$ , a bajas densidades MC, PY y RHNC coinciden y a altas densidades RHNC concuerda con MC mientras que PY se desvia notoriamente de los resultados de simulación. Por último en la figura 3.7 ilustramos los resultados para el gauche-butano con  $L^* = 0.427$ ,  $T^* = 1$  y  $n^* = 0.15$  (fig. 3.7.a) y  $n^* = 0.30$  (fig. 3.7.b). Los resultados son idénticos a los obtenidos con modelos lineales o con el propano.

De las figuras 3.3 a 3.7 pueden extraerse las siguientes conclusiones :

En potenciales RAM puramente repulsivos de corto alcance, PY o RHNC dan resultados de  $g_{RAM}(r)$  indistinguibles de los de simulación a bajas y altas densidades. En potenciales RAM repulsivos blandos (más largo alcance) PY o RHNC dan resultados de  $g_{RAM}(r)$  indistinguibles de los de simulación a densidades moderadas pero a densidades altas PY falla por completo mientras que RHNC reproduce con gran exactitud los resultados de simulación. En este último caso, las desviaciones de PY de los resultados de MC son sistémicas y poseen dos rasgos fundamentales, que son : un retraso en el valor de  $r$  al cual  $g_{RAM}(r)$  comienza a tomar valores diferentes de cero y una sobreestimación de la altura del primer pico de la función de correlación par.

#### 3.4.2 LA ESTRUCTURA DEL SISTEMA RAM COMO ESTRUCTURA DEL SISTEMA DE REFERENCIA

El objetivo de este apartado es la comprobación de las aproximaciones formuladas en las ecuaciones (3.21) a (3.23). El punto que queremos aclarar es si la aproximación RAM es capaz de proporcionar una descripción adecuada de la estructura del sistema de referencia. Recordemos que el sistema de referencia de la teoría de perturbaciones presentada en este capítulo es el que denominamos WCA generalizado

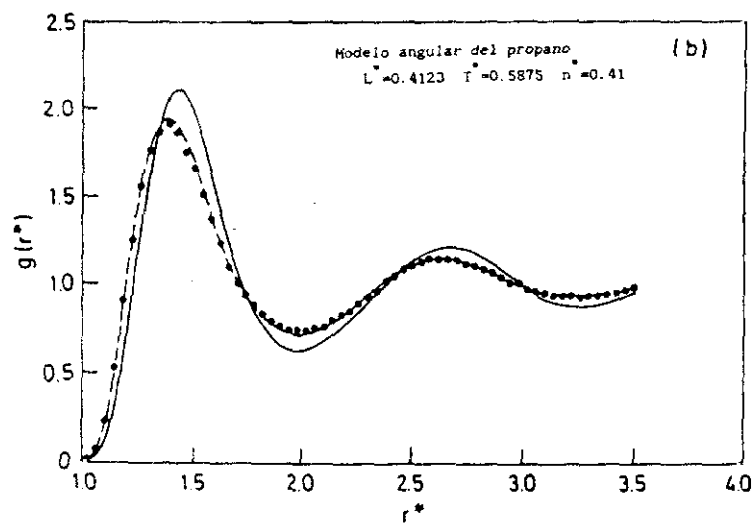
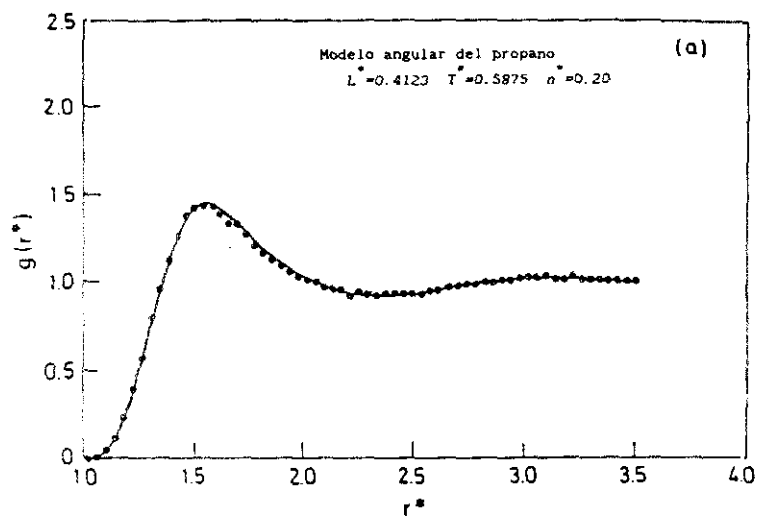


Figura 3.6

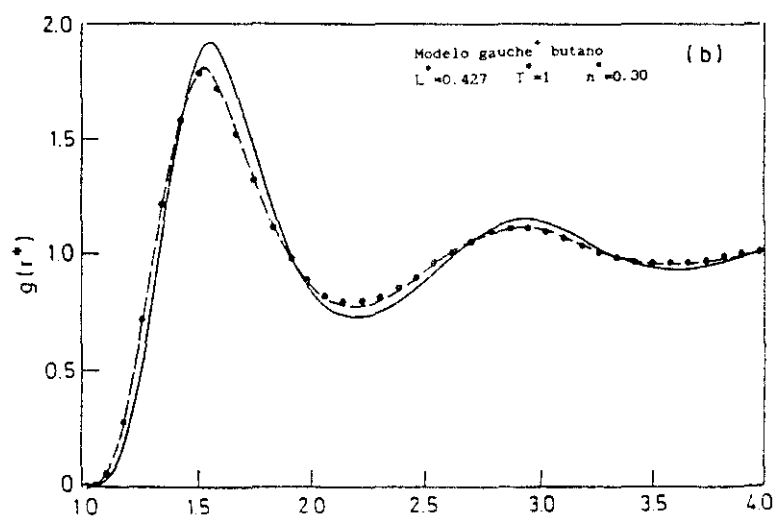
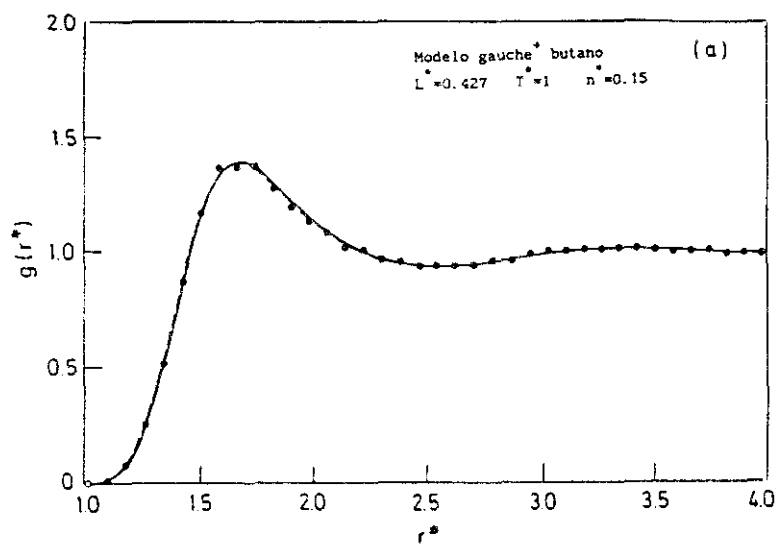


Figura 3.7



(ecs. (3.1)-(3.4)) , que en el caso del potencial de Kihara viene dado por las ecs. (3.34)-(3.35). Para aclarar el punto anteriormente formulado es necesario obtener teóricamente la estructura del sistema de referencia y compararla con los resultados estructurales obtenidos mediante simulación del propio sistema de referencia. Es interesante comentar en este punto que la simulación del sistema de referencia WCA generalizado presenta problemas importantes dentro del modelo site-site , puesto que es difícil evaluar de un modo eficiente la profundidad del pozo de potencial para cada orientación relativa. Sin embargo, la utilización del potencial de Kihara nos va a permitir la simulación por vez primera de potenciales WCA generalizados de sistemas moleculares, puesto que ahora la profundidad del pozo es la misma para todas las orientaciones relativas , y su valor es justamente  $\sigma$ .

El modelo de potencial que vamos a estudiar viene definido por las ecuaciones (3.34)-(3.35) . Vamos a estudiar tres cores moleculares, una molécula lineal con  $L^* = 0.2899$  , que como ya vimos en el capítulo 2 constituye un buen modelo del  $N_2$  , un modelo lineal con  $L^* = 1$  , y por último el modelo del propano que se muestra en la figura 3.1.b . En el capítulo 2 ya mostramos con detalle las particularidades que presenta la simulación por MC o MD del potencial de Kihara. Las simulaciones del sistema de referencia WCA generalizado pueden realizarse de modo absolutamente análogo a las simulaciones del potencial de Kihara global<sup>27,28</sup> . Nos remitimos por tanto al capítulo 2 para el análisis de estas particularidades. La única diferencia de las simulaciones del sistema WCA generalizado con respecto al de Kihara, se refiere al tiempo de ordenador necesario para las simulaciones, que se reduce ahora a casi la mitad debido a que el WCA generalizado es un potencial de corto alcance.

En las Tablas 3.4 y 3.5 se presentan las fichas técnicas de estas simulaciones . La Tabla 3.4 es para los modelos lineales y la Tabla 3.5 para el modelo del propano . En la Tabla 3.5 ,  $\chi$  se refiere al tercer ángulo de Euler , según se definió en el capítulo 1.

Tabla 3.4 Ficha técnica de las simulaciones del potencial  
WCA generalizado para modelos lineales de Kihara

Técnica : MC	Colectivo : NVT
Potencial : Potencial WCA generalizado (ecs(3.34)-(3.35)) de sistemas lineales , $L^* = 0.2899$ y $L^* = 1$	
N = 216	CI = Red fcc de varillas paralelas
n equilibrado : 3000	n promedios : 3000
Truncamiento del potencial : No	
Ordenador : IBM PS/2 80-041	C.P.U. : 24 horas

Tabla 3.5 Ficha técnica de las simulaciones del potencial  
WCA generalizado para un modelo angular del propano

Técnica : MD	Colectivo : NVT
Potencial : Potencial WCA generalizado (ecs(3.34)-(3.35)) para el modelo del propano .	
N = 108 ó 256	CI = Red tipo $\alpha$ N <sub>2</sub> para el eje principal molecular y $\chi=0$
n equilibrado : 3000	n promedios : 8000
Truncamiento del potencial : No	
Ordenador : Cyber 205 (Vectorial)	C.P.U. : 1 hora y 45 minutos

Presentamos a continuación los resultados obtenidos con las simulaciones descritas en la Tabla 3.4 , junto a los resultados teóricos. En la figura 3.8 mostramos los resultados de la función de distribución radial del sistema lineal con  $L^* = 0.2899$  para el estado  $T^* = 1.075$  y  $\eta = 0.40$  . Los asteriscos son los resultados obtenidos por MC del sistema de referencia. La línea continua es la solución de la ecuación OZ con la relación de cierre PY para el potencial  $\Phi_{RAM}(r_{12})$  y la línea discontinua es la solución de la ecuación OZ con la relación de cierre RHNC para este mismo potencial . Como ya indicamos en el apartado 3.2 , la aproximación RAM de orden cero para la función de correlación indirecta (ver ec.(3.21) ) implica que aproximaremos la función de distribución radial del sistema de referencia  $u_0(1,2)$  por la del sistema esférico

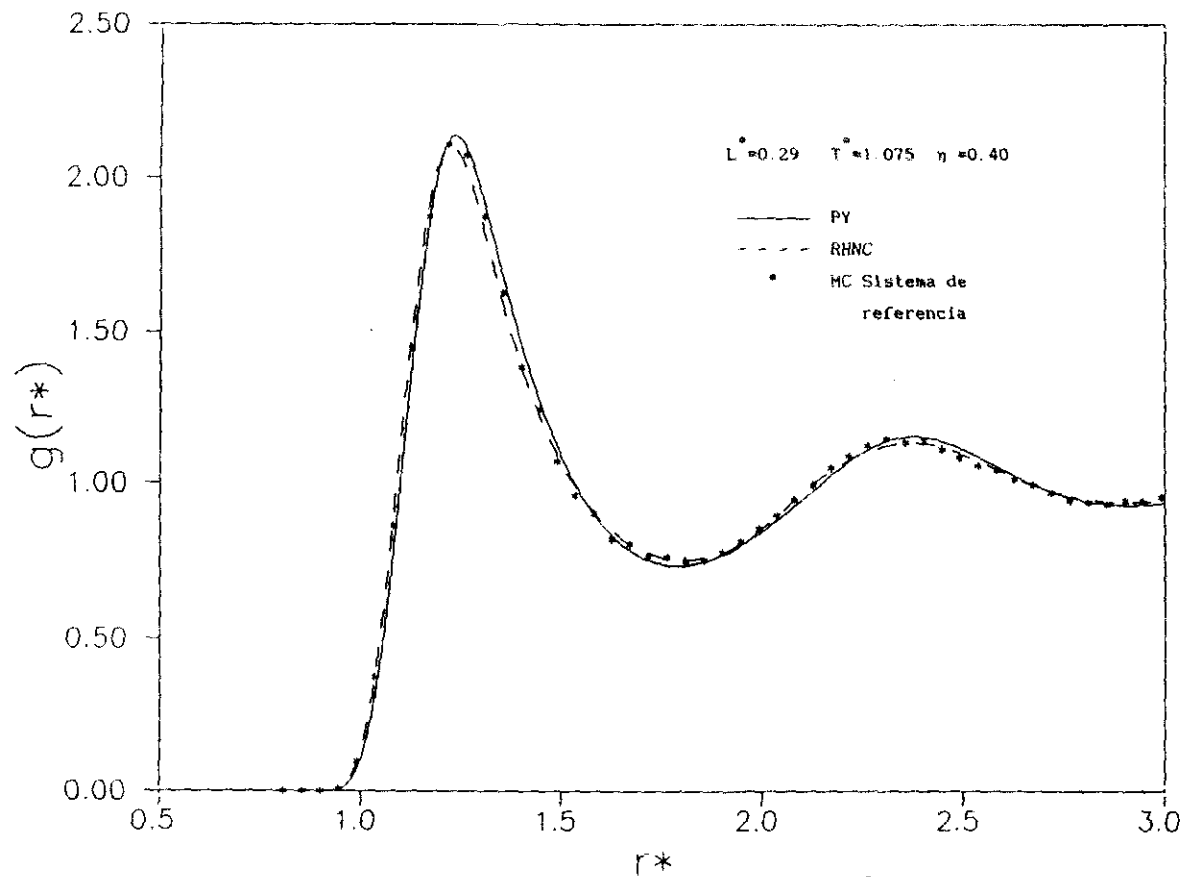


Figura 3.8

$\phi_{RAM}(r_{12})$  (ver ecuación (3.23)).

La figura 3.9 es idéntica a la 3.8 para el sistema con  $L^*=1$  y el estado  $T^*=1$  y  $\eta=0.40$ . Para  $L^*=0.2999$  la teoría reproduce correctamente la función de distribución radial del sistema de referencia. Para  $L^*=1$ , ni la aproximación PY ni la RHNC reproducen correctamente la función de distribución radial. En definitiva, la aproximación dada por la ecuación (3.23) para la función de distribución radial del sistema de referencia es buena para modelos de anisotropía pequeña pero empeora notoriamente al aumentar la anisotropía del modelo. Esta conclusión se desprende de las figuras 3.8 y 3.9 en las que estudiamos moléculas lineales.

En las figura 3.10 mostramos los resultados para el sistema VCA generalizado del propano, para los estados termodinámicos  $T^*=0.5875$ ,  $\eta=0.20$  (figura 3.10.a) y  $T^*=0.5875$ ,  $\eta=0.41$  (fig.3.10.b). Hemos incluido también los resultados de MC del potencial  $\phi_{RAM}(r_{12})$  (triángulos). A densidades bajas, la función de distribución radial del sistema esférico RAM describe perfectamente el curso de la función de distribución radial del sistema de referencia. Por lo tanto a densidades bajas, tomar como función de distribución radial del sistema angular la que se obtiene para el potencial  $\phi_{RAM}(r_{12})$  constituye una excelente aproximación. Además puede verse que tanto PY como RHNC dan resultados prácticamente idénticos y coincidentes con los de simulación del sistema esférico (como ya vimos en el apartado anterior). Sin embargo a densidades altas (figura 3.10.b) la función de distribución radial del sistema anisótropo  $u_0(1,2)$  no puede aproximarse por la del sistema esférico RAM como se deduce de la comparación entre los resultados de simulación de ambos sistemas. Por lo tanto no es una buena aproximación para modelos angulares como por ejemplo el propano tomar como función de distribución radial del sistema de referencia la función de distribución radial del sistema RAM. La figura 3.10.b muestra como la relación de cierre RHNC para el potencial esférico  $\phi_{RAM}(r_{12})$  proporciona una función de distribución radial idéntica a la que se obtiene mediante simulación de  $\phi_{RAM}(r_{12})$ . PY se aleja sensiblemente de los resultados de simulación de  $\phi_{RAM}(r_{12})$ . La superioridad de RHNC sobre PY es manifiesta para potenciales RAM, como analizamos con detalle en el apartado anterior.

Sin embargo hay un hecho sorprendente en la figura 3.10.b. La aproximación PY para  $\phi_{RAM}(r_{12})$  reproduce el curso de la función de distribución radial del sistema de referencia mejor que los propios

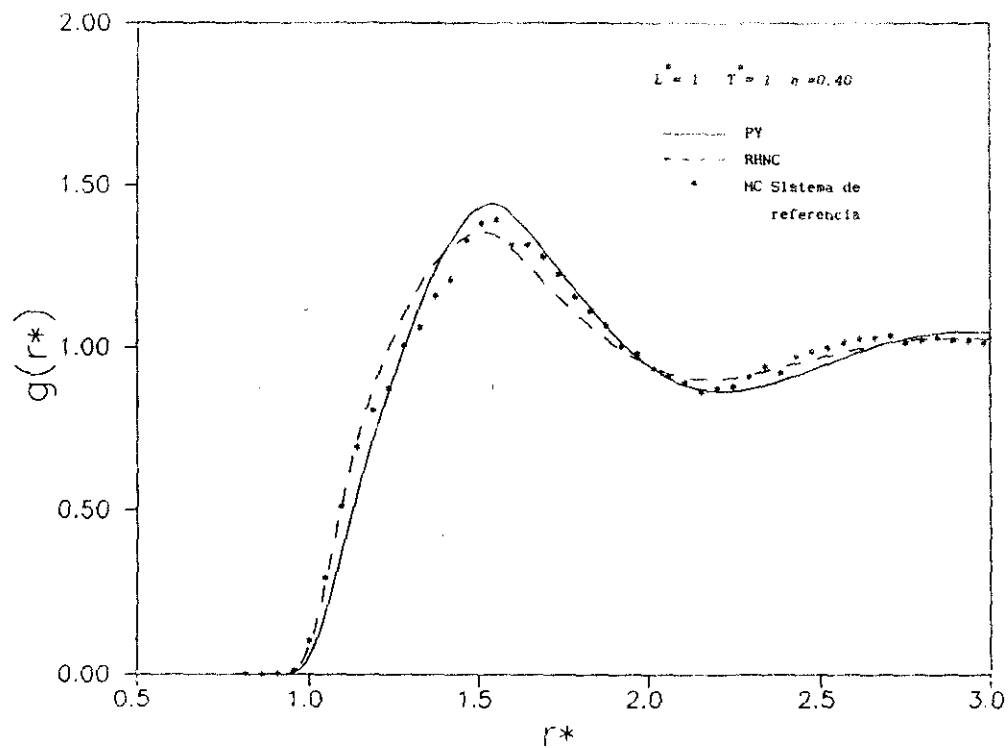


Figura 3.9

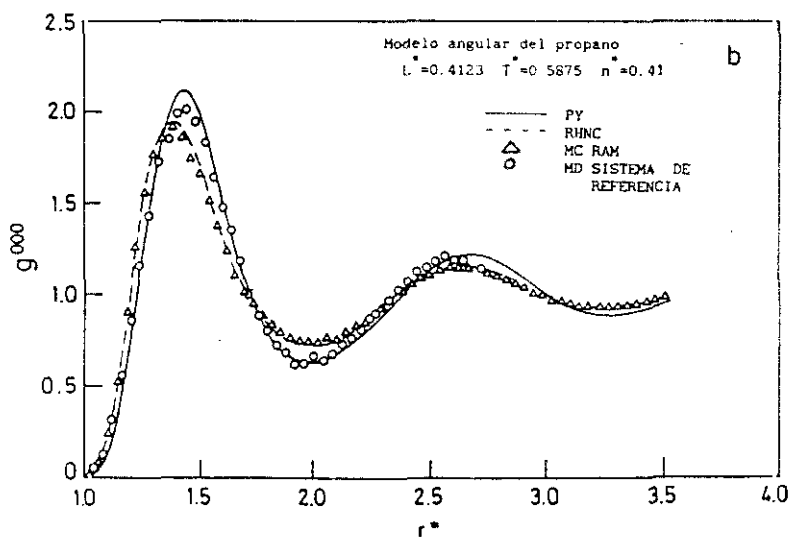
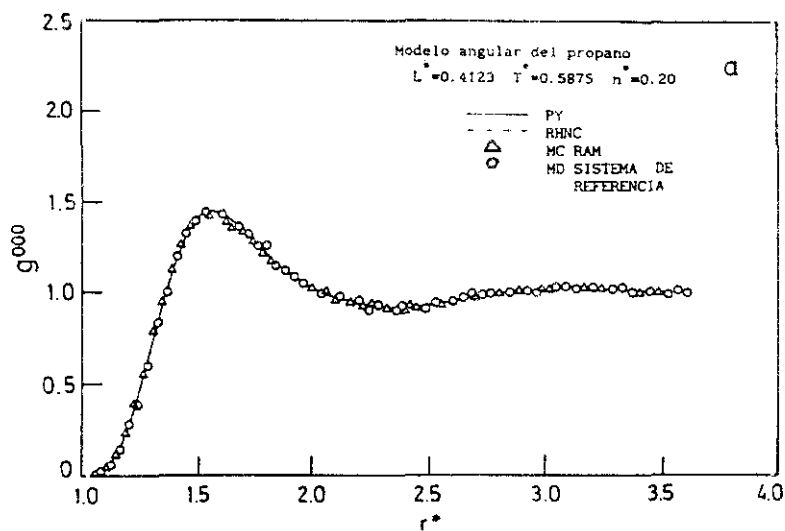


Figura 3.10

resultados de simulación del potencial RAM. ¿Cómo es posible que siendo la aproximación contenida por la ecuación (3.23) relativamente pobre, como acabamos de ver, y la relación de cierre PY también pobre, como vimos en el apartado anterior, la suma de ambas de resultados aceptables? La respuesta es que existe cierta cancelación fortuita de errores cuando se utiliza teoría RAM de orden cero para  $y_0(r, \omega_1, \omega_2)$ , incorrecta para anisotropías moderadas, junto con la relación de cierre (ya vimos que incorrecta) PY. Creemos, que si se utilizara teoría RAM de primero o segundo orden (ver capítulo 1) para describir la estructura del sistema de referencia entonces la aproximación RHNC para la estructura del potencial  $\phi_{RAM}(r_{12})$  se mostraría superior a la aproximación PY. Esta cancelación fortuita de errores explica los buenos resultados obtenidos para  $G_0(r)$  con la Ec. (3.23) en el modelo site-site<sup>29</sup> cuando se utiliza PY para obtener la estructura del potencial  $\phi_{RAM}(r_{12})$ . Cuando dos aproximaciones usadas conjuntamente dan buenos resultados, puede ser debido a que son buenas aproximaciones por separado, o a que ambas aproximaciones son incorrectas pero cancelan sus errores. En este segundo caso nos encontramos cuando utilizamos teoría RAM de orden cero para la función de correlación indirecta y PY para obtener la estructura de  $\phi_{RAM}(r_{12})$ .

### 3.4.3 DESCRIPCION TERMODINAMICA DEL SISTEMA DE REFERENCIA

En este apartado pretendemos comprobar si la descripción del sistema de referencia dada por las Ecs. (3.9) y (3.10) es o no correcta. En la condición BLIP (ecuación (3.9)) de determinación del diámetro del cuerpo duro, se utiliza teoría RAM de orden cero para  $y_0(r, \omega_1, \omega_2)$  (ec. (3.21)) con lo que la ecuación (3.9) se escribe:

$$n/2 \int ( \exp(-\beta u_0) - \exp(-\beta u_H) ) y_{RAM}(r_{12}) dr_{12} d\omega_1 d\omega_2 = 0 \quad (3.44)$$

la versión diferencial de la ecuación (3.10) es:

$$\left( \frac{\partial A_0^{res}/NkT}{\partial n} \right)_T = \left( \frac{\partial A_H^{res}/NkT}{\partial n} \right)_T \quad (3.45)$$

lo que equivale a :

$$Z_0 = 1 + \left( \frac{\partial A_H^{\text{res}}(\alpha(n^*), \eta(n^*)) / NkT}{\partial n^*} \right)_{T, n^*} \quad (3.46)$$

De las simulaciones del sistema de referencia WCA generalizado (MC o MD) cuyos datos técnicos se dieron en las Tablas 3.4 y 3.5 se obtiene el valor exacto de  $Z_0$  del modelo considerado. A partir de la teoría formulada en el comienzo de este capítulo puede determinarse el miembro derecho de la ecuación (3.46) si se posee algún método para determinar  $A_H^{\text{res}}$ . Desarrollaremos, como ya indicamos en el apartado 3.2, dos enfoques diferentes para la determinación de  $A_H$ . Uno se basa en la utilización de EOS empíricas de cuerpos duros convexos. El otro enfoque se basa en la determinación de los coeficientes del virial del modelo considerado y la construcción de una ecuación de estado empírica a partir de ellos.

### 3.4.3.1 EL SISTEMA DE REFERENCIA CON ECUACIONES EMPÍRICAS

Las ecuaciones que utilizaremos tienen la forma de (3.12) y los coeficientes de las tres que utilizaremos (ISPT<sup>10</sup>, Nezbeda<sup>11</sup> y Boublík<sup>12</sup>) vienen dados en la Tabla 3.1 en función de  $\alpha$ . Comenzaremos con el estudio de dos modelos lineales de diferente elongación ( $L^* = 0.2899$  y  $L^* = 1$ ). En la Tabla 3.6 mostramos los resultados obtenidos para el factor de compresibilidad del sistema de referencia obtenidos mediante simulación (ver Tablas 3.4 y 3.5) y mediante la ecuación (3.45) con  $A_H^{\text{res}}$  dado por las ecuaciones (3.15)-(3.18). Mostramos solo los resultados obtenidos utilizando la ecuación de Nezbeda que, como ha sido demostrado<sup>13</sup>, es la mejor para describir el comportamiento de esferocilindros duros. Los resultados se etiquetan PY o RHNC según se haya utilizado PY o RHNC para la obtención de  $y_{\text{RAM}}(r_{12})$ . Mostramos también los valores del diámetro del cuerpo duro equivalente obtenidos con la ecuación (3.44) utilizando o PY o RHNC para  $y_{\text{RAM}}(r_{12})$ .



Tabla 3.6

Factores de compresibilidad  $Z_0$  del sistema de referencia WCA generalizado para modelos lineales obtenidos mediante MC y mediante las aproximaciones PY o RHNC para  $y_{RAM}(r_{12})$ . También se muestra el valor del diámetro BLIP obtenido de la condición (3.44):  $L = \ell / \sigma$ .

$L$	$r^*$	$\eta$	$Z_0^{MC}$	$Z_0^{RHNC}$	$Z_0^{PY}$	$d^{RHNC}/\sigma$	$d^{PY}/\sigma$
0.29	1.075	0.2	$2.53 \pm 0.03$	2.53	2.53	1.01386	1.01391
0.29	1.075	0.3	$4.29 \pm 0.04$	4.24	4.27	1.01317	1.01333
0.29	1.075	0.4	$7.48 \pm 0.05$	7.50	7.60	1.01200	1.01259
1	1	0.2	$2.73 \pm 0.03$	2.77	2.77	1.01640	1.01646
1	1	0.3	$4.79 \pm 0.04$	4.81	4.83	1.01579	1.01606
1	1	0.4	$8.54 \pm 0.06$	8.72	8.79	1.01502	1.01561

Comparando los resultados teóricos frente a los de simulación de la Tabla 3.6 vemos que la concordancia es buena. La concordancia empeora cuando aumenta la elongación molecular. Por otra parte  $y_{RAM}(r_{12})$  obtenida mediante RHNC proporciona mejores valores de  $Z_0$  que PY. Esto es consecuencia de que el diámetro BLIP obtenido en la ecuación (3.44) es siempre menor cuando se utiliza RHNC para obtener  $y_{RAM}(r_{12})$  (ver las dos últimas columnas de la Tabla (3.6)). Esta diferencia de diámetros proviene del comportamiento diferente de  $y_{RAM}(r_{12})$  a valores de  $r/\sigma$  próximos a uno (ver figuras 3.4 a 3.7) que es donde la diferencia de factores de Boltzmann del integrando (ec.(3.44)) es apreciable. Es interesante comentar que la diferencia para  $L=1$  y  $\eta=0.40$  entre  $Z_0^{MC}$  y  $Z_0^{RHNC}$  que es de 0.18, es significativa puesto que el máximo error cometido por la ecuación de Nezbeda en la descripción de  $Z$  de esferocilindros duros con  $L=1$  es de 0.1. Para modelos lineales podemos concluir por tanto que la utilización de la ecuación (3.44) en lugar de la expresión BLIP (3.9) proporciona valores del diámetro del cuerpo duro equivalente ligeramente altos y que la desviación aumenta al aumentar la elongación molecular.

Procederemos a continuación al análisis de los resultados para el sistema WCA generalizado del propano. No podemos aquí decidir a priori cual de las tres EOS empíricas es superior para el modelo debido a la

falta de resultados de simulación para el modelo duro angular del propano (ver fig.2.4). Por lo tanto utilizaremos las tres EOS empíricas (ISPT, Nezbeda y Boublik) y analizaremos cual proporciona mejores resultados. Como nuestro modelo angular del propano no es convexo,  $\alpha$  no está definido. En el apartado 3.2 mostramos dos criterios para definir  $\alpha$  en cuerpos no convexos. Analizaremos también estos dos criterios en conjunción con las 3 EOS anteriormente citadas. Además existen dos vías para la obtención de  $y_{RAM}(r_{12})$  que son PY o RHNC. Por lo tanto existen: 3 EOS x 2 criterios para definir  $\alpha$  x 2 vías para  $y_{RAM}(r_{12}) = 12$  alternativas diferentes para la descripción del sistema de referencia del propano utilizando EOS empíricas. Hemos analizado sistemáticamente estas 12 posibilidades que se muestran en las Tablas (3.7)-(3.10) junto a los resultados de MD del modelo.

La determinación de  $\alpha$  a partir de consideraciones geométricas (criterio 2.A.1) del apartado 3.2 requiere el conocimiento del volumen y la superficie del modelo angular duro del propano (ver fig.2.4). El cálculo de este volumen y de la superficie no es un problema trivial y en el Apéndice E se ilustra el método utilizado para su evaluación así como las fórmulas necesarias.

El valor de  $\alpha$  obtenido a partir de  $B_2$  es siempre menor que el valor de  $\alpha$  obtenido a partir de consideraciones geométricas. Este mismo comportamiento fue observado previamente en otro modelo no convexo como son las hard dumbbells<sup>13</sup>. La ecuación de estado de Boublik proporciona los mejores resultados, y una buena descripción del sistema de referencia se obtiene cuando se usa en conjunción con  $\alpha$  obtenido a partir de consideraciones geométricas e  $y_{RAM}(r_{12})$  con la aproximación RHNC, o con  $\alpha$  obtenido a partir de  $B_2$  e  $y_{RAM}(r_{12})$  con la aproximación PY. Este segundo criterio es más sencillo de utilizar debido a que la obtención de la solución PY de la ecuación OZ para  $\phi_{RAM}(r_{12})$  es unas cuatro veces más rápida que la solución de la RHNC, como ya comentamos en el apartado 3.3.

La conclusión de esta sección es por tanto que es posible conseguir una descripción razonable del sistema de referencia WCA generalizado para sistemas lineales y angulares utilizando una ecuación empírica de estado (la de Boublik parece dar buenos resultados en ambos casos), obteniendo

Tabla 3.7

Factor de compresibilidad  $Z_0$  del sistema WCA generalizado del modelo de Kihara del propano obtenido mediante MD y mediante las EOS empíricas ISPT, Nezbeda, Boublik.  $\alpha$  se obtuvo de consideraciones geométricas. PY se utilizó para obtener  $y_{RAM}(r_{12})$ . Para ilustrar la variación de  $\alpha$  con la densidad y la temperatura se muestran algunos de sus valores en la última columna.

$T^*$	$n^*$	$Z_{MD}^{28}$	$Z_{ISPT}$	$Z_{NEZBEDA}$	$Z_{BOUBLIK}$	$\alpha$
0.5875	0.10	1.73	1.79	1.79	1.79	1.1418
0.5875	0.15	2.45	2.45	2.44	2.44	
0.5875	0.20	3.36	3.40	3.36	3.36	
0.5875	0.25	4.65	4.79	4.71	4.71	
0.5875	0.30	6.58	6.87	6.70	6.69	
0.5875	0.35	9.44	10.1	9.74	9.72	
0.5875	0.45	20.86	24.11	22.59	22.4	1.1422
0.8125	0.10	1.73	1.77	1.77	1.77	1.1436
0.8125	0.20	3.26	3.29	3.26	3.25	
0.8125	0.25	4.51	4.58	4.52	4.51	
0.8125	0.35	8.95	9.41	9.10	9.07	
0.8125	0.40	12.75	14.01	13.31	13.30	1.1440

Tabla 3.8

Como en la Tabla 3.7 pero  $\alpha$  se obtuvo a partir de  $B_2$  (ec.3.19). PY se utilizó para obtener  $y_{RAM}(r_{12})$ .

$T^*$	$n^*$	$Z_{MD}^{28}$	$Z_{ISPT}$	$Z_{NEZBEDA}$	$Z_{BOUBLIK}$	$\alpha$
0.5875	0.10	1.73	1.77	1.77	1.77	1.1119
0.5875	0.15	2.45	2.41	2.41	2.41	
0.5875	0.20	3.36	3.33	3.31	3.31	
0.5875	0.25	4.65	4.67	4.62	4.61	
0.5875	0.30	6.58	6.68	6.56	6.54	
0.5875	0.35	9.44	9.78	9.52	9.49	
0.5875	0.45	20.86	23.23	22.08	21.92	1.1127
0.8125	0.10	1.73	1.75	1.75	1.75	1.1141
0.8125	0.20	3.26	3.22	3.20	3.20	
0.8125	0.25	4.51	4.47	4.42	4.42	
0.8125	0.35	8.95	9.12	8.89	8.86	
0.8125	0.40	12.75	13.54	13.06	13.00	1.1148

Tabla 3.9

Como en la Tabla 3.7 con  $\alpha$  obtenido de consideraciones geométricas. RHNC se utilizó para obtener  $y_{RAM}$ .

T	n	$Z_{MD}^{28}$	$Z_{ISPT}$	$Z_{NEZSEDA}$	$Z_{BOUBLIK}$	$\alpha$
0.5875	0.10	1.73	1.79	1.79	1.79	1.1418
0.5875	0.15	2.45	2.45	2.44	2.44	
0.5875	0.20	3.36	3.40	3.36	3.36	
0.5875	0.25	4.65	4.78	4.70	4.70	
0.5875	0.30	6.58	6.85	6.68	6.67	
0.5875	0.35	9.44	9.93	9.58	9.56	
0.5875	0.45	20.86	23.99	22.48	22.29	1.1424
0.8125	0.10	1.73	1.77	1.77	1.77	1.1437
0.8125	0.20	3.26	3.29	3.25	3.25	
0.8125	0.25	4.51	4.55	4.49	4.49	
0.8125	0.35	8.95	9.35	9.04	9.02	
0.8125	0.40	12.75	13.90	13.27	13.22	1.1442

Tabla 3.10

Como en la Tabla 3.7, con  $\alpha$  obtenido de  $B_2$ . RHNC se utilizó para obtener  $y_{RAM}^{(r_{12})}$ .

T	n	$Z_{MD}^{28}$	$Z_{ISPT}$	$Z_{NEZSEDA}$	$Z_{BOUBLIK}$	$\alpha$
0.5875	0.10	1.73	1.77	1.77	1.77	1.1119
0.5875	0.15	2.45	2.41	2.41	2.41	
0.5875	0.20	3.36	3.33	3.31	3.31	
0.5875	0.25	4.65	4.66	4.61	4.60	
0.5875	0.30	6.58	6.66	6.54	6.53	
0.5875	0.35	9.44	9.62	9.36	9.33	
0.5875	0.45	20.86	23.11	21.98	21.81	1.1129
0.8125	0.10	1.73	1.75	1.75	1.75	1.1141
0.8125	0.20	3.26	3.22	3.20	3.20	
0.8125	0.25	4.51	4.45	4.40	4.40	
0.8125	0.35	8.95	9.07	8.84	8.81	
0.8125	0.40	12.75	13.44	12.96	12.90	1.1148

$\alpha$  a partir de  $B_2$  y utilizando  $y_{RAM}(r)$  a partir de la aproximación PY. La utilización de la ec.(3.44) en lugar de la ec.(3.9) como condición para el cálculo del diámetro BLIP proporciona valores ligeramente altos del diámetro del cuerpo duro equivalente, especialmente para modelos fuertemente anisótropos y densidades altas. En cualquier caso, el error cometido en la descripción del sistema de referencia es pequeño, y puede afirmarse que la teoría proporciona una correcta descripción de este. Hemos comprobado esto para modelos lineales y angulares. Para otras geometrías, especialmente cuando el modelo es fuertemente no convexo, es necesaria cierta precaución puesto que estas EOS empíricas fueron diseñadas para cuerpos convexos. Es previsible por tanto que los resultados empeoren en este caso. En el siguiente apartado intentaremos un camino para la descripción de sistemas duros, que permita también tratar modelos fuertemente no convexos. Este camino se basa en la construcción de una ecuación de estado a partir del análisis de los coeficientes del virial del modelo duro

#### 3.4.3.2 EL SISTEMA DE REFERENCIA MEDIANTE COEFICIENTES DEL VIRIAL

El factor de compresibilidad de un sistema puede desarrollarse en potencias de la densidad. Los coeficientes de dicho desarrollo se denominan coeficientes del virial. Podemos escribir por tanto<sup>30</sup>:

$$Z = 1 + B_2 n + B_3 n^2 + B_4 n^3 + \dots \quad (3.47)$$

donde  $B_2$  es el segundo coeficiente del virial,  $B_3$  es el tercero y así sucesivamente. En el caso de un cuerpo duro de volumen  $V_H$  podemos escribir el desarrollo en potencias de la fracción de empaquetamiento  $\eta = n V_H$  como:

$$Z_H = 1 + B_2^* \eta + B_3^* \eta^2 + B_4^* \eta^3 + \dots \quad (3.48)$$

$$B_1^* = B_1 / V_H^{i-1} \quad (3.49)$$

donde  $B_1^*$  es el coeficiente del virial  $B_1$  reducido. La serie (3.48) no converge a densidades altas e intermedias y por lo tanto, se obtienen malos resultados truncandola con 4 o 5 coeficientes. En esta sección

utilizaremos una ecuación como la (3.12), cuya forma es análoga a la obtenida mediante la teoría de la partícula escalada (SPT) , y determinaremos los coeficientes  $k_1$  ,  $k_2$  y  $k_3$  de tal modo que ajusten  $B_2$ ,  $B_3$  y  $B_4$  del modelo considerado. Este procedimiento fue sugerido por Nezbeda y colaboradores y es el que adoptaremos aquí<sup>31</sup>. Difiere ligeramente del formulado por Barboy y Gelbart<sup>32</sup> aunque es similar en espíritu. Los primeros coeficientes  $k_1$  y su error  $\delta k_1$  vienen expresados en función de  $B_1^*$  y de su error  $\delta B_1^*$  como :

$$k_1 = B_2^* - 3 \quad \delta k_1 = \delta B_2^* \quad (3.50)$$

$$k_2 = B_3^* - 3 B_2^* + 3 \quad \delta k_2 = \delta B_3^* + 3 \delta B_2^* \quad (3.51)$$

$$k_3 = B_4^* - 3 B_3^* + 3 B_2^* - 1 \quad \delta k_3 = \delta B_4^* + 3 \delta B_3^* + 3 \delta B_2^* \quad (3.52)$$

Los coeficientes  $B_i^*$  pueden expresarse en términos de integrales sobre el espacio de configuración de  $i$  partículas. En la figura 3.11 mostramos el valor de  $B_2$  ,  $B_3$  ,  $B_4$  y  $B_5$  en términos de grafos<sup>33</sup>. La utilización simultánea de enlaces  $f$  (función de Mayer, línea continua en la fig.3.11) y enlaces  $e$  (factor de Boltzmann , línea a trazos en la fig.3.11) reduce el número de grafos independientes a evaluar. Además en la figura 3.11 mostramos como los grafos que contribuyen a  $B_1$  se pueden expresar como el promedio de una función sencilla sobre una función de distribución dada por un grafo cadena. El valor de un grafo cadena se relaciona fácilmente con una potencia del segundo coeficiente del virial. Además en el caso de cuerpos duros , un grafo cadena solo puede tomar el valor uno (en valor absoluto) o cero. Esto indica que todos los puntos del espacio de fase que tienen valores diferentes de cero del grafo cadena tienen la misma probabilidad. Por lo tanto, el valor de  $B_1$  se puede calcular fácilmente como el promedio de una función sencilla sobre aquella parte del espacio de configuración de  $i$  partículas donde el grafo cadena toma valores diferentes de cero.

Mostraremos como ejemplo el algoritmo para la determinación de  $B_3$ :

- a) La partícula 1 se coloca en el origen de coordenadas.
- b) Se coloca la partícula 2 en un punto aleatorio del espacio y con

$$B_2 = \frac{-1}{2V} \quad \begin{array}{c} 1 \quad 2 \\ \bullet \quad \bullet \end{array}$$

$$B_3 = \frac{-1}{3V} \quad \begin{array}{c} 2 \\ 1 \quad 3 \end{array} = \frac{-4B_2^2}{3} \left\langle \begin{array}{c} 1 \quad 3 \\ \bullet \quad \bullet \end{array} \right\rangle \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \quad \bullet \\ 1 \quad 2 \quad 3 \end{array}$$

———— Enlaces f

----- Enlaces e

$$B_4 = \frac{-1}{8V} \left[ -2 \begin{array}{c} 2 \quad 3 \\ 1 \quad 4 \end{array} + 3 \begin{array}{c} 2 \quad 3 \\ 1 \quad 4 \end{array} \right] = \frac{8B_2^2}{8} \left[ -2 \left\langle \begin{array}{c} 2 \quad 3 \\ 1 \quad 4 \end{array} \right\rangle \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \quad \bullet \quad \bullet \\ 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \end{array} + 3 \left\langle \begin{array}{c} 2 \quad 3 \\ 1 \quad 4 \end{array} \right\rangle \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \quad \bullet \quad \bullet \\ 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \end{array} \right]$$

$$B_5 = \frac{-1}{30V} \left[ -6 \begin{array}{c} 3 \\ 2 \quad 4 \\ 1 \quad 5 \end{array} + 45 \begin{array}{c} 3 \\ 2 \quad 4 \\ 1 \quad 5 \end{array} - 60 \begin{array}{c} 3 \\ 2 \quad 4 \\ 1 \quad 5 \end{array} + 10 \begin{array}{c} 3 \\ 2 \quad 4 \\ 1 \quad 5 \end{array} + 12 \begin{array}{c} 3 \\ 2 \quad 4 \\ 1 \quad 5 \end{array} \right]$$

$$B_5 = \frac{-16B_2^4}{30} \left[ -6 \left\langle \begin{array}{c} \text{pentagon} \end{array} \right\rangle \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \quad \bullet \quad \bullet \quad \bullet \\ 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \end{array} + 45 \left\langle \begin{array}{c} \text{pentagon} \end{array} \right\rangle \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \quad \bullet \quad \bullet \quad \bullet \\ 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \end{array} - 60 \left\langle \begin{array}{c} \text{pentagon} \end{array} \right\rangle \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \quad \bullet \quad \bullet \quad \bullet \\ 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \end{array} + 10 \left\langle \begin{array}{c} \text{pentagon} \end{array} \right\rangle \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \quad \bullet \quad \bullet \quad \bullet \\ 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \end{array} + 12 \left\langle \begin{array}{c} \text{pentagon} \end{array} \right\rangle \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \quad \bullet \quad \bullet \quad \bullet \\ 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \end{array} \right]$$

Figura 3.11

una orientación cualquiera , pero de tal modo que la partícula 1 y la 2 solapen entre sí (de este modo la función de Mayer  $f(1,2)$  es diferente de cero ).

c) Se coloca la partícula 3 en un punto aleatorio del espacio y con una orientación cualquiera , pero de tal modo que la partícula 2 y la 3 solapen entre sí ( de este modo la función de Mayer  $f(2,3)$  es diferente de cero )

d) Se evalua ahora  $f(1,3)$

e) Se vuelve al paso a) hasta un total de  $n_{MC}$  veces y se evalua  $B_3$  como :

$$B_3 = - \frac{4}{3} B_2^2 \left( \frac{\sum_{i=1}^{n_{MC}} f(1,3)}{n_{MC}} \right) \quad (3.53)$$

Este algoritmo fue utilizado previamente por Hoover<sup>33</sup> en su determinación de  $B_1$  de esferas duras , y ha sido ya utilizado con modelos no esféricos<sup>34-37</sup>. La determinación de otros coeficientes del virial diferentes de  $B_3$  es analoga a la mostrada en el algoritmo.

El objetivo de este apartado es construir una ecuación de estado del tipo (3.12) con los coeficientes  $k_1$  determinados de acuerdo a las ecuaciones (3.50) a (3.52) y comparar con los resultados de simulación de Z del modelo duro. Vamos a analizar varias geometrías que se resumen en la Tabla 3.11.

Para algunas de estas geometrías , los coeficientes del virial ya han sido determinados por otros autores . Así para los modelos 3,4,5 y 8 pueden encontrarse valores de los cuatro primeros coeficientes del virial en las referencias [34],[35],[36] y [37] respectivamente. Para los modelos 2,6,7 los coeficientes del virial no han sido determinados anteriormente por lo que ha sido necesaria su determinación siguiendo el algoritmo previamente explicado. Para las elongaciones  $L^*=0.60$  y  $L^*=1$  del modelo 1 , como comprobación del programa , hemos comparado los valores determinados por nosotros con los valores obtenidos por otros autores .



Tabla 3.11

Geometrías para las que se comparará  $Z$  obtenido a partir de la ecuaciones (3.12) y (3.50)-(3.52) con  $Z$  obtenido por MC. En los modelos 5 y 8, C es la esfera central y A las esferas no centrales.

Modelo 1	2 esferas fundidas $L^* = 0.20, 0.60, 1$
Modelo 2	4 esferas tangentes ( $L^* = 1$ ) alineadas
Modelo 3	Esferocilindro prolato $L^* = 1$
Modelo 4	Esferocilindro oblató $L^* = 1$
Modelo 5	Molécula angular heteronuclear $\lambda = 105$ grados $\sigma_C = 1$ $\sigma_A = 0.60$ $L^* = l_{AC}/\sigma_C = 0.80$
Modelo 6	Modelo angular propano (Kihara) (ver fig.2.4.a) $L^* = 0.35, 0.375, 0.40, 0.425, 0.45, 0.475$
Modelo 7	Modelo angular propano (Site-site) (ver fig.2.4.b) $L^* = 0.35, 0.375, 0.40, 0.425, 0.45, 0.475$
Modelo 8	Molécula tetraédrica de cinco átomos $\sigma_C = 1$ $\sigma_A = 1.0294$ $L^* = l_{AC}/\sigma_C = 0.5206$

Los resultados para los cinco primeros coeficientes del virial de los cuerpos duros de los modelos 1 2 6 y 7 de la Tabla 3.11 se muestran en la Tabla 3.12.

Para la determinación de  $B_i^*$  se utilizaron  $10^6$  configuraciones diferentes. La determinación de los 5 primeros coeficientes del virial de un modelo dado requirió típicamente 3 horas de C.P.U en un ordenador I.B.M 4381. El error que se muestra en la Tabla 3.12 en la determinación de  $B_i^*$  proviene del análisis estadístico de  $B_i^*$  obtenido en subbloques de  $10^5$  configuraciones.

Tabla 3.12

Coefficientes del virial de los modelos duros 1,2,6 y 7 de la Tabla 3.11 determinados en esta memoria

Modelos 1 y 2 . n es el número de esferas fundidas .					
n	L	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>4</sub>	B <sub>5</sub>
2	0.20	4.054 <sup>±</sup> 0.005	10.21 <sup>±</sup> 0.02	18.87 <sup>±</sup> 0.13	28.4 <sup>±</sup> 0.9
2	0.60	4.475 <sup>±</sup> 0.007	12.07 <sup>±</sup> 0.01	23.0 <sup>±</sup> 0.1	35.7 <sup>±</sup> 1.5
2 <sup>a)</sup>	0.60	4.474	12.13 <sup>±</sup> 0.03	23.10 <sup>±</sup> 0.07	35.6 <sup>±</sup> 0.3
2	1.	5.442 <sup>±</sup> 0.007	17.00 <sup>±</sup> 0.04	34.90 <sup>±</sup> 0.2	52.9 <sup>±</sup> 3.2
2 <sup>b)</sup>	1.	5.444	17.04 <sup>±</sup> 0.06	34.52 <sup>±</sup> 0.35	52.22 <sup>±</sup> 1
4	1.	8.24 <sup>±</sup> 0.02	32.2 <sup>±</sup> 0.1	58.1 <sup>±</sup> 0.6	92. <sup>±</sup> 24
Modelo 6. Modelo angular propano (Kihara) (ver fig.2.4.a)					
L	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>4</sub>	B <sub>5</sub>	
0.35	4.268 <sup>±</sup> 0.006	11.135 <sup>±</sup> 0.008	20.9 <sup>±</sup> 0.1	31.4 <sup>±</sup> 1.5	
0.375	4.303 <sup>±</sup> 0.007	11.29 <sup>±</sup> 0.01	21.2 <sup>±</sup> 0.1	32.8 <sup>±</sup> 1.3	
0.40	4.339 <sup>±</sup> 0.007	11.45 <sup>±</sup> 0.02	21.5 <sup>±</sup> 0.1	32.1 <sup>±</sup> 0.6	
0.425	4.373 <sup>±</sup> 0.007	11.60 <sup>±</sup> 0.02	21.91 <sup>±</sup> 0.07	32.51 <sup>±</sup> 0.7	
0.45	4.411 <sup>±</sup> 0.006	11.75 <sup>±</sup> 0.01	22.14 <sup>±</sup> 0.10	34.0 <sup>±</sup> 0.9	
0.475	4.450 <sup>±</sup> 0.005	11.92 <sup>±</sup> 0.01	22.56 <sup>±</sup> 0.15	33.0 <sup>±</sup> 1.34	
Modelo 7. Modelo angular propano (Site-site) (ver fig.2.4.b)					
L	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>4</sub>	B <sub>5</sub>	
0.35	4.317	11.39	21.57	32.2	
0.375	4.361	11.58	22.02	33.4	
0.40	4.406 <sup>±</sup> 0.006	11.81 <sup>±</sup> 0.02	22.57 <sup>±</sup> 0.08	35.4 <sup>±</sup> 1.40	
0.425	4.459 <sup>±</sup> 0.006	12.05 <sup>±</sup> 0.01	23.10 <sup>±</sup> 0.17	35.8 <sup>±</sup> 1.44	
0.45	4.515 <sup>±</sup> 0.007	12.31 <sup>±</sup> 0.02	23.72 <sup>±</sup> 0.11	38.1 <sup>±</sup> 1.23	
0.475	4.570 <sup>±</sup> 0.005	12.56 <sup>±</sup> 0.02	24.30 <sup>±</sup> 0.11	37.6 <sup>±</sup> 0.96	
a) Valores tomados de la referencia [38]					
b) Valores tomados de la referencia [39]					

A continuación analizaremos la posibilidad de obtener una buena de estado de cuerpos duros a partir de la ecuación (3.12) cuando los coeficientes  $k_1, k_2, k_3$  se determinan según las ecuaciones (3.50) a (3.52). Para este fin compararemos el valor de  $Z$  obtenido de este modo y que denominaremos  $Z_H^{vir}$  con el valor obtenido mediante simulación  $Z_H^{MC}$  del sistema duro correspondiente. Esta comparación se muestra en las Tablas 3.13 a 3.19. En el caso del modelo 6 los resultados de simulación se refieren al sistema WCA generalizado del modelo de Kihara  $Z_0^{MD}$  del propano (ver Tabla 3.7) y los resultados teóricos  $Z_0^{PY}$  o  $Z_0^{KHNC}$  se refieren a los obtenidos con la teoría del apartado 3.2 utilizando la ecuación de estado basada en coeficientes del virial para el sistema duro equivalente.

En las Tablas 3.13 a 3.19 vemos como la EOS (3.12) con coeficientes obtenidos a partir de  $B_2, B_3, B_4$  proporciona una descripción razonable del sistema duro correspondiente. A fracciones de empaquetamiento altas la presión calculada resulta demasiado alta comparada con los resultados de simulación. Esto es cierto para todos los modelos considerados y parece ser una conclusión general del uso de las ecuaciones (3.12) y (3.50) a (3.52). La explicación de este hecho es que los coeficientes del virial superiores a  $B_4$ , es decir  $B_5, B_6$  etc toman valores demasiado altos cuando se predicen utilizando la ecuación (3.12) y (3.50) a (3.52). Podría pensarse que una ecuación del tipo:

$$Z_H = \frac{pV}{NkT} = \frac{(1 + k_1\eta + k_2\eta^2 + k_3\eta^3 + k_4\eta^4)}{(1 - \eta)^3} \quad (3.54)$$

donde hemos incluido también el término  $k_4$  que puede determinarse con los coeficientes del virial hasta el quinto, mejoraría los resultados con respecto a la ecuación (3.12) donde se utilizan solo  $k_1, k_2, k_3$ . Esto no es cierto en general, debido en gran parte a que el coeficiente  $k_4$  viene afectado de un gran error puesto que es muy difícil una determinación numérica precisa de  $B_5$  en sistemas duros moleculares.

La Tabla 3.18 muestra como la teoría propuesta en el apartado 3.2, junto a una ecuación de estado del cuerpo duro obtenida a partir de coeficientes del virial consigue una buena descripción del sistema de referencia. La calidad de los resultados de la Tabla 3.18 es comparable a la obtenida a partir de ecuaciones de estado empíricas, que se muestran

Tabla 3.13						
Modelo 1						
$\eta$	$L^* = 0.20$ $Z_H^{vir}$	$L^* = 0.20$ $Z_H^{MC a)}$	$L^* = 0.60$ $Z_H^{vir}$	$L^* = 0.60$ $Z_H^{MC a)}$	$L^* = 1$ $Z_H^{vir}$	$L^* = 1$ $Z_H^{MC a)}$
0.1047	1.56	$1.56 \pm 0.03$	1.63	$1.63 \pm 0.03$	1.80	$1.79 \pm 0.03$
0.3142	4.39	$4.45 \pm 0.09$	4.96	$4.95 \pm 0.10$	6.53	$6.40 \pm 0.13$
0.4451	9.51	$9.44 \pm 0.19$	11.18	$10.89 \pm 0.22$	16.07	$15.12 \pm 0.30$
a) Valores tomados de la referencia [40]						

Tabla 3.14			
Modelo 2			
$\eta$	$Z_H^{vir}$	$Z_H^{BVD a)}$	$Z_H^{MC b)}$
0.205	4.75	4.88	$4.85 \pm 0.10$
0.289	8.44	8.87	$8.68 \pm 0.17$
0.359	13.47	14.54	$13.81 \pm 0.30$
a) Calculado con la EOS de Boublik, Vega y Diaz Peña de las referencias [41] y [42]			
b) Resultados de la referencia [42]			

Tabla 3.15		
Modelo 3 a)		
$\eta$	$Z_H^{MC}$	$Z_H^{vir}$
0.20	$2.65 \pm 0.02$	2.67
0.30	$4.48 \pm 0.07$	4.58
0.3351	$5.53 \pm 0.14$	5.59
0.40	$8.20 \pm 0.20$	8.22
0.4460	$10.74 \pm 0.24$	10.98
a) Tomado de la referencia [43]		

Tabla 3.16		
Modelo 4		
$\eta$	$Z_H^{MC a)}$	$Z_H^{vir}$
0.10	$1.58 \pm 0.01$	1.58
0.25	$3.35 \pm 0.07$	3.37
0.35	$5.79 \pm 0.07$	5.89
0.45	$10.53 \pm 0.07$	10.95
a) Tomados de la referencia [35]		

Tabla 3.17		
Modelo 5 Triatómica heteronuclear		
$\eta$	$Z_H^{MC}$ a)	$Z_H^{vir}$
0.25	4.94 <sup>+</sup> 0.12	5.00
0.30	6.84 <sup>+</sup> 0.17	7.03
0.35	9.46 <sup>+</sup> 0.24	9.98
0.375	11.14 <sup>+</sup> 0.33	11.94
a) Tomados de la referencia [36]		

Tabla 3.18									
Modelo 6. Comparación de los resultados de simulación del sistema WCA generalizado del modelo de Kihara del propano con los resultados obtenidos con la teoría del apartado 3.2 con $Z_H$ a partir de análisis de coeficientes del virial									
$\epsilon^* = 0.8125 \quad \epsilon^* = 1/\sigma = 0.4123$									
n	PY			RHNC			$Z_0^{MD}$ a)	$Z_0^{PY}$	$Z_0^{RHNC}$
	$d/\sigma$	$V/\sigma^3$	$\eta$	$d/\sigma$	$V/\sigma^3$	$\eta$			
0.10	1.0237	1.2241	0.1224	1.0237	1.2240	0.1224	1.73	1.75	1.75
0.20	1.0232	1.2227	0.2445	1.0230	1.2221	0.2444	3.26	3.25	3.25
0.25	1.0229	1.2218	0.3054	1.0226	1.2210	0.3052	4.51	4.53	4.53
0.35	1.0221	1.2196	0.4268	1.0214	1.2173	0.4260	8.95	9.40	9.35
0.40	1.0217	1.2183	0.4873	1.0205	1.2148	0.4859	12.7	14.1	13.9
a) De la referencia [28]									

Tabla 3.19		
Modelo 8 . Tetraédrica heteronuclear de 5 átomos		
$\eta$	$Z_H^{MC}$ a)	$Z_H^{vir}$
0.20	2.94 <sup>+</sup> 0.09	3.00
0.30	5.39 <sup>+</sup> 0.16	5.57
0.3555	7.70 <sup>+</sup> 0.30	8.03
0.40	10.26 <sup>+</sup> 0.30	10.9
a) De la referencia [37]		

en las Tablas 3.7 a 3.10.

Es evidente que la utilización de EOS empíricas de cuerpos duros convexos para la descripción del sistema de referencia WCA generalizado es mucho más sencilla que el procedimiento indicado en esta sección. Además estas ecuaciones de estado empíricas proporcionan una buena descripción de sistemas duros cuyo parámetro de no esfericidad sea pequeño o moderado ( $\alpha < 1.30$ ). Por tanto, para moléculas cuyo parámetro de no esfericidad  $\alpha$  sea pequeño resulta más conveniente utilizar el esquema de la sección anterior. Sin embargo estas EOS empíricas no dan buenos resultados cuando el parámetro de no esfericidad es alto ( $\alpha > 1.30$ ) y por lo tanto no deben ser utilizadas. Cuando el parámetro de no esfericidad es alto, el esquema propuesto en esta sección constituye un buen esquema alternativo para la determinación de la ecuación de estado de un cuerpo duro. Esto es debido a que la precisión de la ecuación de estado generada a partir de los primeros coeficientes del virial no depende del parámetro  $\alpha$ , como lo demuestran los resultados de las Tablas 3.13 a 3.19. El principal inconveniente del método es que resulta mucho más costoso, puesto que requiere la determinación previa de los primeros coeficientes del virial, tarea que requiere mucho tiempo de ordenador.

#### 3.4.4 EL PRIMER TERMINO DE PERTURBACION $A_1$

La determinación teórica de este término se realiza a través de la ecuación (3.28) , donde  $y_{RAM}(r_{12})$  se obtiene , bien a partir de la aproximación PY ,  $A_1^{PY}$  , o de la aproximación RHNC ,  $A_1^{RHNC}$  . Como ya hemos indicado en los apartados anteriores, la utilización del potencial de Kihara permite llevar a cabo con facilidad simulaciones del sistema de referencia WCA generalizado , mientras que esto no es cierto para el modelo site-site. Mediante estas simulaciones del sistema de referencia es posible la determinación exacta del término  $A_1$  puesto que como se indica en la ecuación (3.7) el término  $A_1$  , no es otra cosa que el promedio de la energía del potencial de perturbación en el sistema de referencia. Los detalles técnicos de las simulaciones del sistema de referencia se dieron en las Tablas 3.4 y 3.5 . En esta sección compararemos el valor de  $A_1$  obtenido de las simulaciones, con el valor teórico obtenido a partir de la ec.(3.28) con las aproximaciones PY o RHNC para  $y_{RAM}(r_{12})$ .

Comenzaremos realizando este análisis del término  $A_1$  en dos modelos lineales, uno con  $L^*=0.2899$  y el otro con  $L^*=1$  . En la Tabla 3.20 se muestran los resultados. Para  $L^*=0.2899$  la teoría predice correctamente el valor de  $A_1$  a bajas y altas densidades. Se observa una ligera desviación a densidades altas entre los valores teóricos y los de simulación. En cualquier caso la descripción del término  $A_1$  puede considerarse satisfactoria . Para  $L^*=1$  los resultados empeoran . En este caso a densidades altas , los valores de  $A_1$  calculados teóricamente se desvían apreciablemente de los de simulación . El signo de la desviación observada entre los valores teóricos y los de simulación es la misma para  $L^*=0.2899$  y para  $L^*=1$ . La teoría da valores de  $A_1$  demasiado altos comparados con los de la simulación , y esta desviación se incrementa al aumentar la densidad y al aumentar la anisotropía del modelo . A densidades pequeñas la teoría da buenos valores de  $A_1$  , lo cual es de esperar, puesto que en el límite de densidad nula el primer término de perturbación se evalúa correctamente . Esto se debe a que en el límite de densidad nula las funciones de correlación indirecta del sistema de referencia  $y_0(1,2)$  y del sistema RAM  $y_{RAM}(r_{12})$  tienden ambas a la unidad como se deduce del desarrollo en grafos mostrado en la figura 1.2 .

Tabla 3.20

Primer término de perturbaciones para modelos lineales de Kihara obtenido mediante simulación (MC) o teóricamente (ec.(3.28)) con las aproximaciones PY o RHNC para  $y_{RAM}(r_{12})$ .  $A_1$  se calcula en todos los casos hasta un valor de  $r$  igual a la mitad del lado de la caja de simulación.

$L^*$	$T^*$	$\eta$	$A_1^{MC}/NKT$	$A_1^{RHNC}/NKT$	$A_1^{PY}/NKT$
0.29	1.075	0.2	-2.08±0.01	-2.07	-2.07
0.29	1.075	0.3	-3.37±0.01	-3.34	-3.34
0.29	1.075	0.4	-4.74±0.005	-4.68	-4.69
1	1	0.2	-1.96±0.01	-1.92	-1.91
1	1	0.3	-3.27±0.01	-3.07	-3.05
1	1	0.4	-4.68±0.01	-4.23	-4.23

La razón de las discrepancias en  $A_1$  entre valores teóricos y de simulación que se muestran en la Tabla 3.20 se deben a la aproximación de la ecuación (3.21). A densidades altas es incorrecto suponer que la función de correlación indirecta tiene simetría esférica. Esta suposición es evidentemente tanto peor cuanto mayor es la anisotropía del modelo. Esto explica por qué los resultados obtenidos para  $L^*=1$  en la Tabla 3.20 son peores que los obtenidos para  $L^*=0.2899$ . Además, ahora, sabemos cómo es el error (magnitud y signo) que se introduce en la determinación de  $A_1$  por el uso de la aproximación de la ecuación (3.21).

En la Tabla 3.20 vemos como  $A_1^{PY}$  y  $A_1^{RHNC}$  toman valores prácticamente indistinguibles. Esto es sorprendente puesto que como ya vimos en el apartado 3.4.1  $y_{RAM}^{PY}(r_{12})$  y  $y_{RAM}^{RHNC}(r_{12})$  difieren considerablemente. La explicación de esto es que las diferencias en  $y_{RAM}(r_{12})$  se cancelan dentro del integrando de la ecuación (3.28). Esto se muestra más claramente en la figura 3.12 donde mostramos el integrando de la ecuación (3.28) para  $L^*=1$ ,  $T^*=1$  y  $\eta=0.40$ . Vemos como la mayor altura de pico de  $g_{RAM}^{PY}(r_{12})$  se ve compensada con el hecho de que  $g_{RAM}^{RHNC}(r_{12})$  comienza antes a tomar valores diferentes de cero.

En definitiva, despreciar la dependencia angular de la función de correlación indirecta del sistema de referencia  $y_0(1,2)$ , conlleva un error sistemático en la determinación de  $A_1$ . Este error



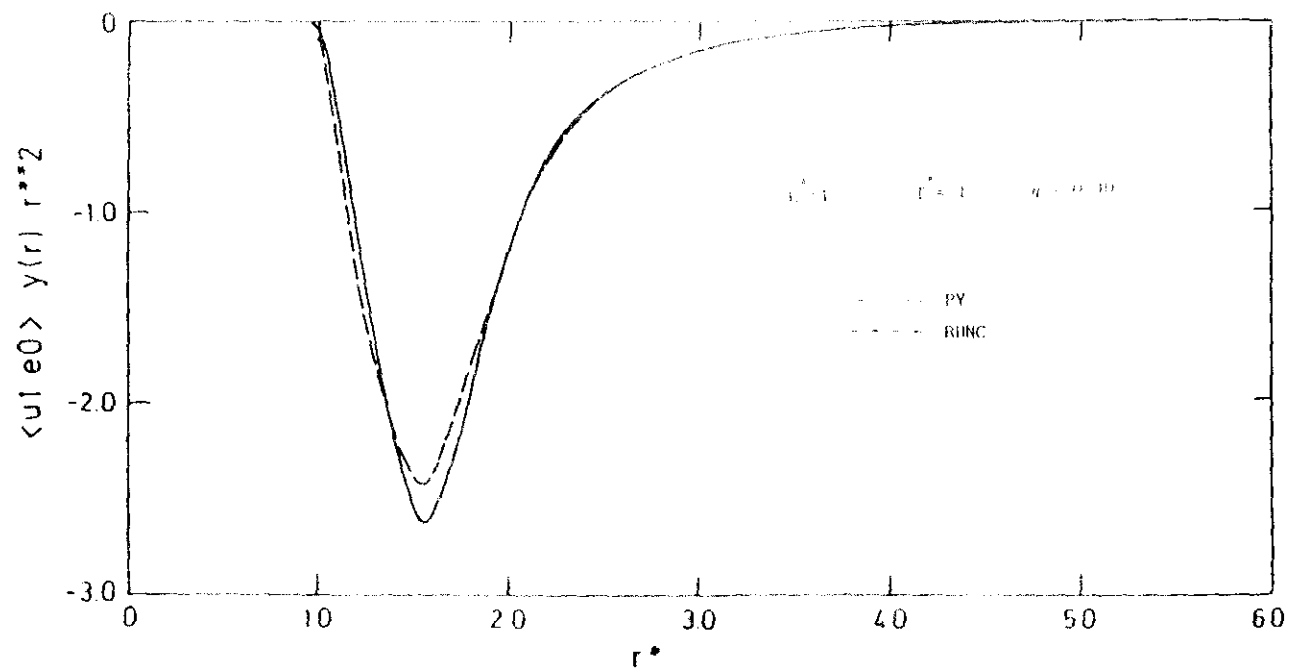


Figure 3.12

aumenta al aumentar la densidad y la anisotropía del modelo y no se remedia utilizando diferentes tipos de aproximaciones esféricas ( $y_{RAM}^{PY}$  o  $y_{RAM}^{RHNC}$ ) para  $y_0(1,2)$ . Esto es lo observado con los dos modelos lineales estudiados.

A continuación analizaremos los resultados para el modelo de Kihara del propano. Los resultados se muestran en la Tabla 3.21 donde mostramos

Primer término de perturbaciones para el modelo angular del propano utilizando el potencial de Kihara, obtenido mediante simulación (MD) o teóricamente (ec(3.28)) con las aproximaciones PY o RHNC para $y_{RAM}(r_{12})$ . $A_1$ se calculó en todos los casos hasta un valor de $r$ igual a la mitad del lado de la caja de MD.				
T	n	$A_1^{MD}/NkT$	$A_1^{PY}/NkT$	$A_1^{RHNC}/NkT$
0.5875	0.10	-1.73	-1.72	-1.72
0.5875	0.15	-2.77	-2.75	-2.76
0.5875	0.20	-3.97	-3.89	-3.90
0.5875	0.25	-5.28	-5.12	-5.13
0.5875	0.30	-6.67	-6.39	-6.39
0.5875	0.35	-8.11	-7.70	-7.66
0.5875	0.45	-10.90	-10.23	-10.09
0.8125	0.10	-1.25	-1.25	-1.26
0.8125	0.20	-2.88	-2.83	-2.84
0.8125	0.25	-3.81	-3.71	-3.71
0.8125	0.35	-5.83	-5.56	-5.54
0.8125	0.40	-6.85	-6.49	-6.43

$A_1$  determinado teóricamente (PY o RHNC) y mediante las simulaciones del sistema de referencia descritas en la Tabla 3.5. A bajas densidades  $A_1$  se ve correctamente descrito mientras que a densidades altas los valores de  $A_1$  teóricos son superiores a los de simulación. El signo de las desviaciones es idéntico al encontrado en los modelos lineales anteriormente descritos y la magnitud es intermedia entre la encontrada en los dos modelos lineales. Esto indica que la anisotropía del modelo del propano es intermedia entre la de los modelos lineales con  $L=0.2899$  y  $L=1$ . Las diferencias entre  $A_1^{PY}$  y  $A_1^{RHNC}$  son pequeñas lo que resulta coincidente con lo encontrado en los modelos lineales.  $A_1^{PY}$  resulta

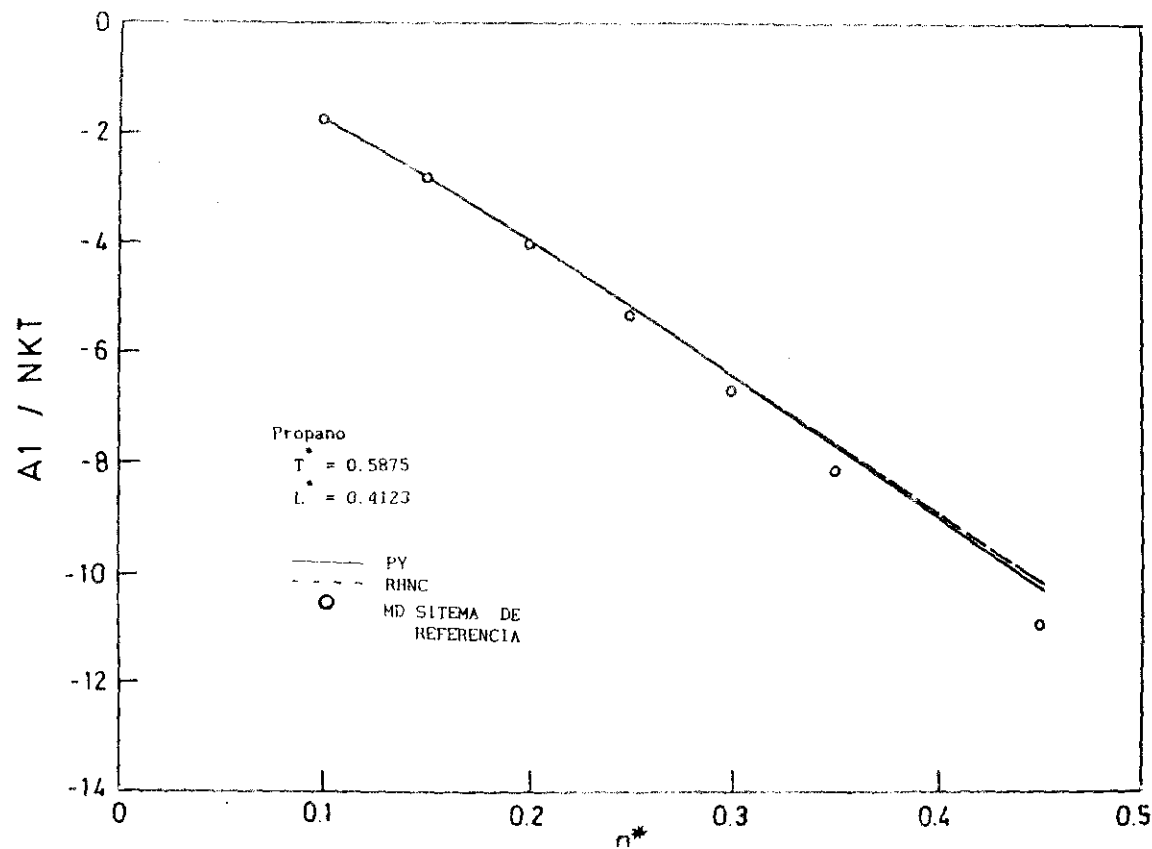


Figura 3.13

ligeramente superior a  $A_1^{\text{RHNC}}$  a altas densidades. Estos resultados se ilustran también en la figura 3.13 para la isoterma  $T^* = 0.5875$ . La línea continua es para  $A_1^{\text{PY}}$ , la línea discontinua para  $A_1^{\text{RHNC}}$  y los puntos son los valores de simulación.

Vemos pues que la aproximación (3.21) introduce un error sistemático en la determinación de  $A_1$  en modelos angulares. También en el modelo angular parece claro que el único modo de mejorar la concordancia con los resultados de simulación para  $A_1$  es la incorporación de dependencia angular en la función de correlación indirecta  $y_0(1,2)$ .

Para los tres modelos considerados el signo de las desviaciones entre el valor teórico y el exacto de  $A_1$  es el mismo. Además, esta desviación presenta un comportamiento regular con la densidad y con la anisotropía del modelo, independientemente de la geometría, lo que utilizaremos en la sección 3.6 para formular una mejora empírica en la descripción de  $A_1$ . La aproximación responsable de las desviaciones es la formulada en la ecuación (3.21). A continuación procederemos a analizar el segundo término de perturbación  $A_2$ .

#### 3.4.5 EL SEGUNDO TERMINO DE PERTURBACION $A_2$

El segundo término de perturbación  $A_2$  puede calcularse (ver ecuación (3.8) a partir de las fluctuaciones de la energía de perturbación en el sistema de referencia<sup>9</sup>. Las simulaciones del sistema de referencia del sistema WCA generalizado nos han permitido la determinación directa de  $A_2$ . En el apartado 3.2 desarrollamos la aproximación de compresibilidad macroscópica y la aproximación de compresibilidad local para la determinación de  $A_2$  (ver ecuaciones (3.29) y (3.30)). De nuevo es posible la utilización de PY o RHNC para obtener  $y_{\text{RAM}}(r_{12})$  presente en las ecuaciones (3.29) y (3.30). En la Tabla 3.22 comparamos los valores de  $A_2$  obtenidos mediante simulación con los valores teóricos para los dos modelos lineales ( $L^* = 0.2899$  y  $L^* = 1$ ) y en la Tabla 3.23 para el modelo angular del propano.

Para cada  $T$  el término  $A_2$  tiende a 0 a densidades altas y bajas alcanzando un mínimo a densidades intermedias. Este comportamiento es análogo al encontrado en fluidos simples<sup>9</sup>. Además comparando los valores obtenidos mediante simulación de  $A_2$  (Tablas 3.22 y 3.23) con los de  $A_1$  (Tablas 3.20 y 3.21) vemos que el desarrollo de perturbaciones converge

Tabla 3.22

Término de perturbaciones de segundo orden  $A_2$  determinado mediante simulación (MC) o mediante las aproximaciones teóricas de las ecuaciones (3.29) y (3.30) para dos modelos lineales.

$T^*$	$\rho^*$	$n$	$A_2^{MC}/NkT$	$A_2/NkT^a$	$A_2/NkT^b$	$A_2/NkT^c$	$A_2/NkT^d$
0.29	1.075	0.2	-0.09	-0.11	-0.15	-0.11	-0.15
0.29	1.075	0.3	-0.05	-0.09	-0.12	-0.09	-0.12
0.29	1.075	0.4	-0.02	-0.05	-0.08	-0.05	-0.06
1	1	0.2	-0.08	-0.10	-0.12	-0.10	-0.12
1	1	0.3	-0.07	-0.07	-0.09	-0.07	-0.09
1	1	0.4	-0.04	-0.04	-0.06	-0.04	-0.05

- a) PY y aproximación de compresibilidad macroscópica.  
 b) PY y aproximación de compresibilidad local.  
 c) RHNC y aproximación de compresibilidad macroscópica.  
 d) RHNC y aproximación de compresibilidad local.

Tabla 3.23

Término de perturbaciones de segundo orden  $A_2$  determinado mediante simulación (MD) o mediante las aproximaciones teóricas de las ecuaciones (3.29) y (3.30) para el modelo angular del propano.

$T^*$	$\rho^*$	$n$	$A_2^{MD}/NkT$	$A_2/NkT^a$	$A_2/NkT^b$	$A_2/NkT^c$	$A_2/NkT^d$
0.5875	0.10	-0.285	-0.287	-0.357	-0.288	-0.353	
0.5875	0.45	-0.101	-0.057	-0.074	-0.055	-0.071	
0.8125	0.10	-0.126	-0.157	-0.191	-0.158	-0.192	
0.8125	0.20	-0.145	-0.147	-0.202	-0.148	-0.203	
0.8125	0.40	-0.058	-0.052	-0.072	-0.052	-0.069	

- a) PY y aproximación de compresibilidad macroscópica.  
 b) PY y aproximación de compresibilidad local.  
 c) RHNC y aproximación de compresibilidad macroscópica.  
 d) RHNC y aproximación de compresibilidad local.

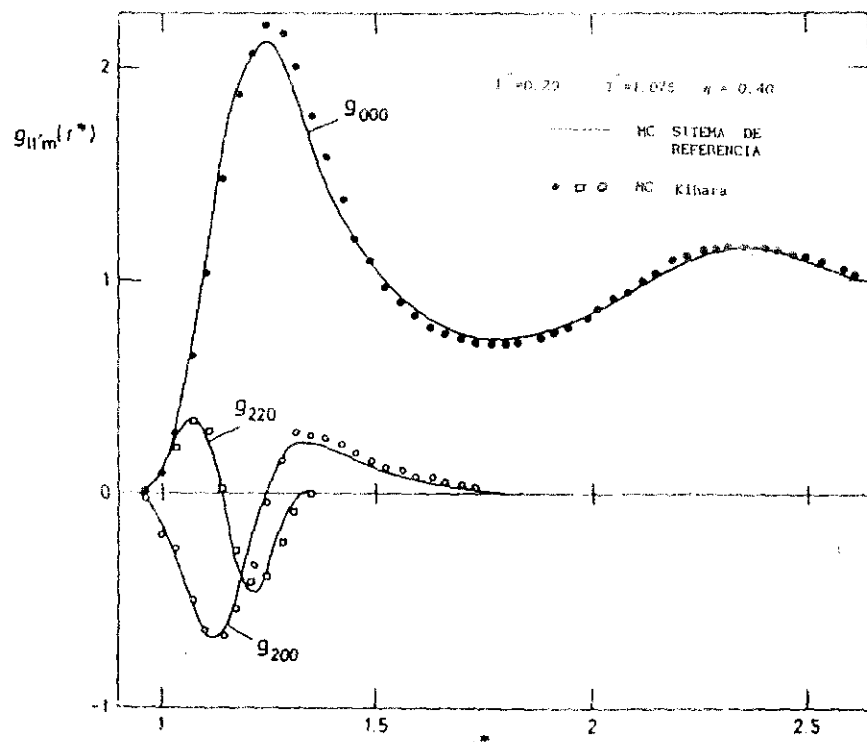
rapidamente a densidades altas y lentamente a densidades bajas . A densidades altas la división WCA generalizada del potencial hace que el cociente  $A_2/A_1$  sea del orden de 1/100 . A densidades intermedias parece necesaria la inclusión del término  $A_2$  mientras que a densidades altas su contribución es pequeña . La concordancia entre teoría y simulación para el término  $A_2$  es semicuantitativa . El valor teórico de  $A_2$  se ve muy poco afectado por la utilización de PY o RHNC para  $y_{\text{RAM}}(r_{12})$  . La aproximación de compresibilidad macroscópica proporciona mejores resultados que la compresibilidad local. Por lo tanto , la determinación mas sencilla y correcta de  $A_2$  se obtiene utilizando la aproximación de compresibilidad macroscópica unida con  $y_{\text{RAM}}(r_{12})$  obtenido de PY .

La rápida convergencia de la serie de perturbaciones a altas densidades , que queda mostrada por el pequeño valor  $A_2$  frente al de  $A_1$  tiene otras consecuencias. La desigualdad de Bogoliubov viene dada por<sup>9</sup> :

$$A_0 + n/2 \int u_1 g d(12) < A < A_0 + A_1 = A_0 + n/2 \int u_1 g_0 d(12) \quad (3.55)$$

De la ecuación (3.55) se deduce que si la estructura del sistema estudiado y la del sistema de referencia son muy parecidas (esto es  $g$  es muy parecida a  $g_0$ ) entonces las cotas inferior y superior de  $A$  son muy próximas a  $A$  . Esto implica según el lado derecho de la desigualdad que los términos de perturbaciones más allá del primero ( de los cuales el término  $A_2$  es el dominante) contribuyen poco a  $A$  y por lo tanto la serie de perturbaciones converge rapidamente . En pocas palabras, si la estructura del sistema de referencia y del sistema estudiado son muy parecidas el desarrollo de perturbaciones converge rápidamente y viceversa.

La rápida convergencia de la serie queda puesta de manifiesto en las Tablas 3.22 y 3.23 de lo que podemos deducir que la estructura del sistema de referencia WCA generalizado y la estructura del fluido de Kihara deben ser muy similares. Las figuras 3.14 y 3.15 ilustran esta conclusión<sup>44</sup>. En la figura 3.14 mostramos los primeros coeficientes del desarrollo en armónicos esféricos de la función de correlación par (ver ec. (2.38)) para  $L=0.2899$ ,  $T^*=1.075$  y  $\eta=0.40$  . La línea continua es para el sistema WCA generalizado y los círculos o cuadrados para el modelo de Kihara lineal. Es obvia la similitud de los coeficientes en ambos



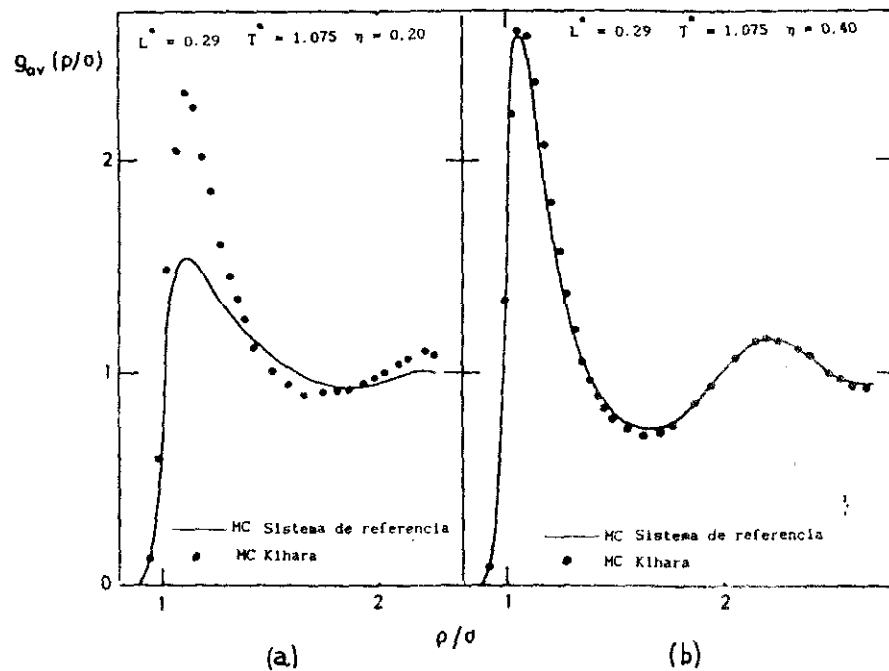


Figura 3.15



sistemas. En la fig.3.15 mostramos la función de distancias mínimas  $g(\rho)$  (ver ec.(1.110)) para este mismo sistema. La figura 3.15.a es para la densidad  $\eta=0.20$  y la figura 3.15.b para la densidad  $\eta=0.40$ . Cuando la densidad es baja evidentemente la estructura es muy diferente, como se infiere de la mala convergencia del desarrollo de perturbaciones y del hecho de que los límites a densidad nula de  $g(1,2)$  y  $g_0(1,2)$  difieren considerablemente (ver los grafos de la figura 1.2). Hay, no obstante que señalar que el fluido de Kihara con  $L^*=0.2899$ ,  $T^*=1.075$  y  $\eta = 0.20$  se halla próximo al punto crítico, por lo que es necesario tomar con cierta cautela los puntos de MC del Kihara de la figura 3.15.a. Cuando la densidad es alta la estructura de los dos sistemas resulta muy similar como vemos en la figura 3.15.b. Por último en la figura 3.16 mostramos dos coeficientes del desarrollo de  $g(1,2)$  en matrices de Wigner (ver desarrollo de la ec.(2.39)) para el sistema del propano<sup>28</sup>. El estado termodinámico es  $T^*=0.5875$  y  $\eta^*=0.41$ . La línea continua es para el sistema de referencia WCA generalizado y la línea discontinua para el potencial de Kihara. De nuevo la similitud en la estructura de ambos sistemas es evidente.

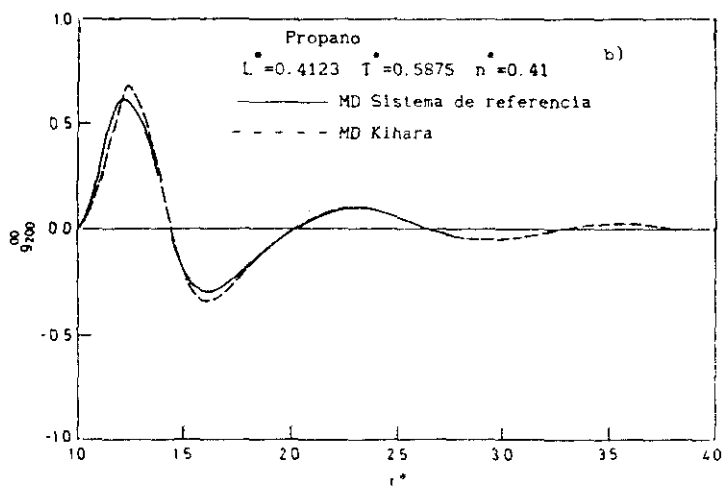
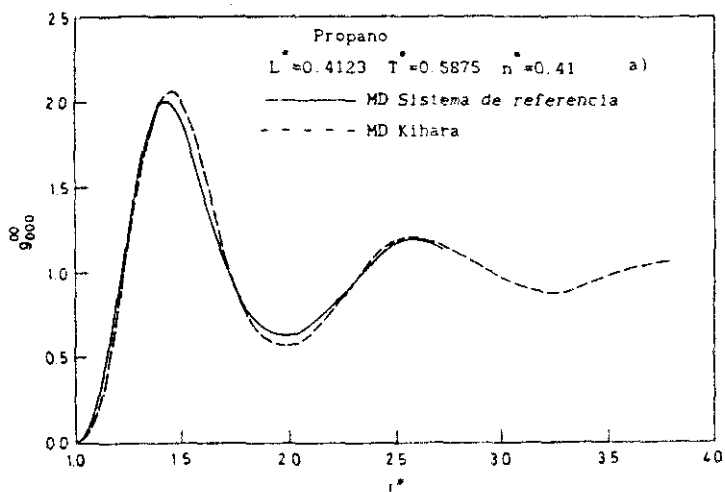


Figura 3 16

### 3.5. ANÁLISIS DE LOS ERRORES SISTEMÁTICOS DE LA TEORÍA

A continuación compararemos los resultados de simulación del modelo de Kihara con los obtenidos a partir de la teoría propuesta en el apartado 3.2. Centraremos nuestro análisis fundamentalmente en dos aspectos: el error cometido en la determinación de la densidad a presión nula dentro de una isoterma, y el error cometido en la determinación de  $p$  a lo largo de una isoterma.

#### 3.5.1 ERRORES SISTEMÁTICOS EN LA DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD A PRESIÓN NULA

Calculando la presión a lo largo de una isoterma mediante la teoría de perturbaciones propuesta es posible determinar la densidad a presión nula predicha por la teoría. Del mismo modo realizando simulaciones a lo largo de una isoterma es posible estimar esta densidad. En la Tabla 3.24 mostramos las densidades a presión nula obtenidas por ambos métodos para el modelo de Kihara del propano.

Tabla 3.24			
Densidades a presión nula en el modelo de Kihara del propano obtenidas a dos temperaturas diferentes mediante simulación y teoría de perturbaciones de primer orden. El sistema de referencia se describe con la ecuación de estado de Boublik y $\alpha$ determinado a partir de $B_2$ : $n^* = n \sigma^3$ .			
T*	n* (MC)	n* (PY)	n* (RHNC)
0.5875	0.371	0.352	0.345
0.8125	0.287	0.277	0.273

Los valores teóricos de la densidad a presión nula son menores que los de simulación. La razón fundamental de esta discrepancia a la luz de los resultados del apartado 3.4 es el error cometido en la determinación de  $A_1$  a densidades altas. La contribución de  $A_1$  a la presión es siempre negativa (ver fig.3.13 y ec.(1.8)) y es proporcional a la pendiente de  $A_1$  frente a la densidad. Como se aprecia en la figura 3.13 la pendiente de  $A_1$  determinada teóricamente es menor en valor absoluto que la pendiente del valor exacto de  $A_1$ . Esto determina que las densidades a

presión nula determinadas teóricamente sean menores que las determinadas mediante simulación. Las densidades determinadas mediante  $y_{RAM}^{RHNC}(r_{12})$  son menores que las que se obtienen usando  $y_{RAM}^{RHNC}(r_{12})$ . La concordancia entre teoría y simulación es aceptable aunque modesta. La razón de la discrepancia es ahora clara, el término  $A_1$  se determina con un error apreciable debido a que la aproximación (3.21) introduce un error importante a altas densidades y modelos que se desvían apreciablemente de la esfericidad. La teoría propuesta en el apartado 3.2 suministra densidades a presión nula sistemáticamente menores que las exactas del modelo estudiado.

### 3.5.2 ERRORES SISTEMATICOS EN LA DETERMINACION DE LA PRESION

En este apartado mostraremos el curso de la  $p$  a lo largo de algunas isothermas calculada teóricamente y obtenida mediante simulación. La figura 3.17 muestra los resultados obtenidos para dos isothermas con el modelo de Kihara del propano. La línea continua corresponde los valores teóricos para  $T^*=0.5875$  y la línea discontinua para  $T^*=0.8125$ . Los círculos son los valores de MD del modelo. Como puede observarse la teoría sobreestima el valor de la  $p$  del modelo siendo el error más pronunciado a temperaturas bajas y densidades altas. De nuevo el error en la determinación del término  $A_1$  es el principal responsable de esta desviación. El signo de la desviación en  $p$  se justifica a partir de la menor pendiente de  $A_1$  determinado teóricamente frente a su valor exacto (fig.3.13).

### 3.6 PROPUESTA DE UNA MEJORA EMPIRICA DE LA TEORIA

EL análisis llevado a cabo en los apartados anteriores ha puesto de manifiesto que el principal defecto de la teoría es una incorrecta determinación de  $A_1$  a densidades altas en modelos fuertemente anisótropos debido a que se desprecia la dependencia orientacional de la función de correlación indirecta  $y_0(1,2)$ . Además se observa que el error cometido en la determinación de  $A_1$  presenta una variación bien definida con la densidad y la anisotropía del modelo. Es evidente entonces que el aspecto fundamental en la mejora de la teoría recaerá sobre el término  $A_1$ .

Desde un punto de vista teórico la mejora en la determinación de  $A_1$

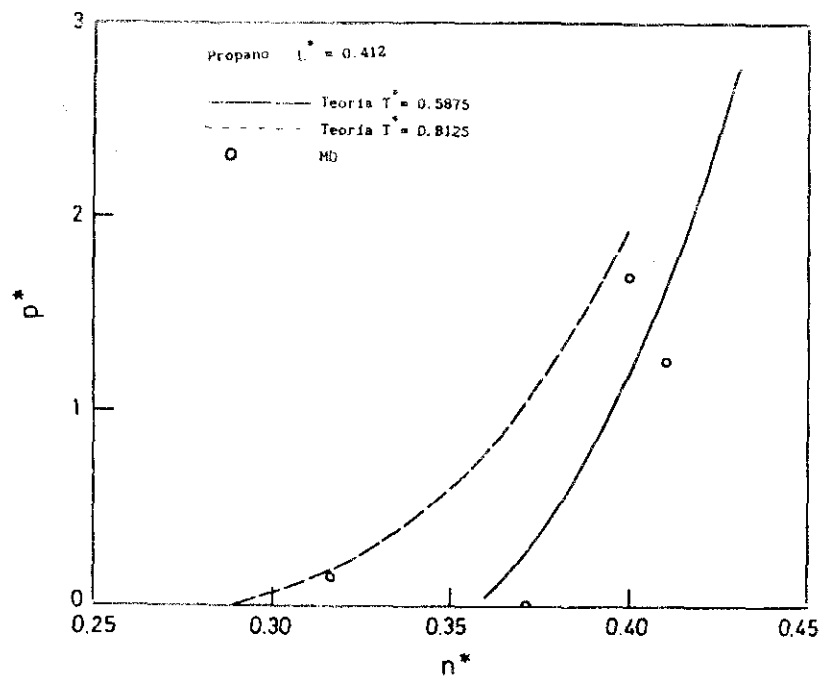


Figura 3 17

conlleva la incorporación de alguna dependencia orientacional en la función  $y_0(1,2)$ . Si además se desea que el esquema sea de cierta utilidad práctica esta incorporación de dependencia orientacional debe realizarse con un costo computacional moderado. Para modelos lineales un esquema de este tipo podría ser la utilización de la teoría RAM de primer orden en lugar de la de orden cero para la determinación de la función de correlación indirecta del sistema de referencia<sup>15</sup>. Las formulas necesarias en este caso son las dadas en las ecuaciones (1.75) y (1.78)-(1.80) sin mas que sustituir  $y_0(r_{12})$  por  $y_{RAM}(r_{12})$ . Es sin duda plausible pensar que esto mejoraría los resultados para  $A_1$ . Para modelos no lineales la situación es mas complicada puesto que todavía no ha sido desarrollado el formalismo de la teoría RAM de primer orden de la función de correlación indirecta y no existen resultados previos de otros modelos que muestren la calidad de los resultados<sup>15</sup>. Aunque no es el objeto de esta memoria, es deseable un esfuerzo teórico para determinar con sencillez y rapidez la función de correlación indirecta de sistemas anisótropos lineales y no lineales. Este esfuerzo permitirá sin duda una mejor determinación del término  $A_1$ .

Desde un punto de vista práctico sería suficiente para que la teoría suministrara buenos resultados una mejora empirica en la determinación de  $A_1$ . Esta mejora es posible porque el error introducido por la ecuación (3.21) en la determinación de  $A_1$  presenta un comportamiento bien definido y por lo tanto es posible una corrección de carácter empirico. En la figura 3.18 mostramos el comportamiento de la función :

$$\Delta A_1 = 100 \left\{ \left( A_1^{PY} - A_1^{simulación} \right) / A_1^{simulación} \right\} \quad (3.56)$$

como función de la fracción de empaquetamiento, para los modelos de Kihara : Lineal (  $L^*=0.2899, L^*=1$  ) y angular del propano. De la figura 3.18 se deduce que  $\Delta A_1$  crece linealmente con la fracción de empaquetamiento, y que la pendiente aumenta al aumentar el parámetro de no esfericidad  $\alpha$  definido por la ecuación (3.19). La función  $\Delta A_1$  se ha ajustado a una función lineal en  $\eta$  y  $\alpha$ . El ajuste obtenido es :

$$\begin{array}{ll} \alpha < 1.03 & \Delta A_1 = 0 \\ \alpha > 1.03 & \eta < 0.12 \quad \Delta A_1 = 0 \\ \alpha > 1.03 & \eta > 0.12 \quad \Delta A_1 = (185.52 \alpha - 188.42) (\eta - 0.12) \end{array} \quad (3.57)$$

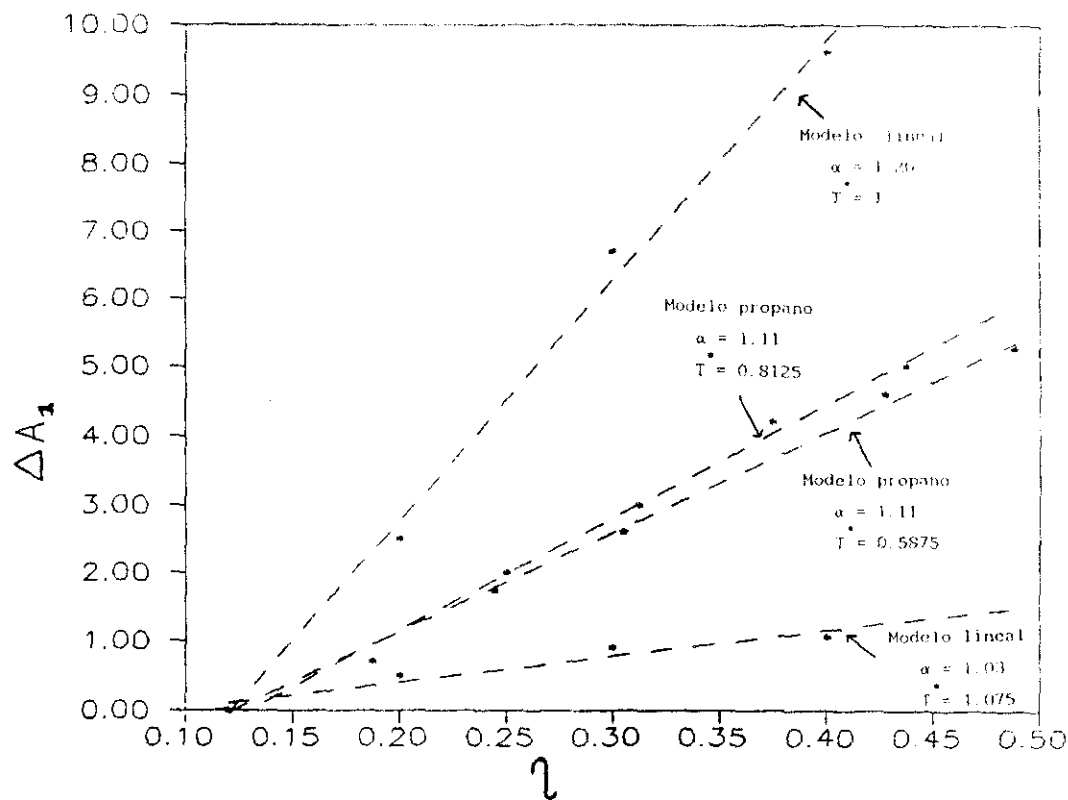


Figura 3.18

La ecuación (3.57) permite corregir el valor teórico de  $A_1^{PY}$  a un valor muy próximo al hallado mediante simulación. A continuación presentamos en la Tabla 3.25 los valores de la energía interna y del factor de compresibilidad que se obtienen para un modelo lineal con  $L^*=1$  interaccionando según el potencial de Kihara. Mostramos los resultados de MC del modelo, los valores que se obtienen con la teoría formulada en el apartado 3.2 (PT), mediante esta misma teoría pero con  $A_1^{PY}$  corregido empíricamente de acuerdo a la ecuación (3.57) (IPT) y mediante la teoría de perturbaciones de segundo orden propuesta por Boublik en 1987 y que hasta el presente proporcionaba los mejores resultados termodinámicos de fluidos de Kihara<sup>45</sup>.

Los resultados de la Tabla 3.25 demuestran que la teoría de perturbaciones del apartado 3.2, mejorada con la corrección empírica (3.57) (IPT) proporciona una excelente descripción de las propiedades termodinámicas de moléculas que interaccionan según el potencial de Kihara superando incluso los resultados obtenidos por Boublik<sup>45</sup>. El modelo que se presenta en la Tabla 3.25 presenta una anisotropía considerable ( $L^*=1$ ) lo que subraya la importancia de los resultados. Comentemos en este punto que los valores de  $U/NkT$  de la Tabla 3.25 que corresponden a IPT fueron obtenidos a través de derivación termodinámica (ecuación (3.39)). Esto es así debido a que la mejora que proponemos en la teoría se basa en la corrección de la energía libre de Helmholtz del fluido por lo que es necesario derivar esta para mejorar los resultados para la energía interna.

En la figura 3.19 mostramos el valor de la presión obtenida por PT (formulada en el apartado 3.2), obtenida mediante la versión mejorada IPT y mediante MD. Los resultados corresponden al modelo de Kihara del propano (ver figura 2.4.a). Vemos que IPT reproduce bien los resultados observados en MD mejorando los resultados que se obtenían con la teoría del apartado 3.2.

En conclusión la corrección empírica del término  $A_1$  dada por la ecuación (3.57) hace que la concordancia entre teoría y simulación sea ahora cuantitativa para modelos de Kihara.



Tabla 3.25					
Z y U del modelo lineal de Kihara con $L = 1$					
$T^*$	$\eta$	MC	PT	IPT	Boublik <sup>45</sup>
0.70	0.3351	-0.62		-0.68	-0.71
	0.3879	0.22		0.22	-0.03
	0.4460	2.47		2.58	1.92
0.85	0.1414	0.24	0.31	0.22	0.26
	0.2245	0.10	0.20	-0.11	-0.02
	0.3351	0.28	1.44	0.33	0.29
1.00	0.3879	1.24		1.36	1.15
	0.4460	3.72		3.78	3.20
	0.1414	0.47	0.55	0.45	0.51
1.15	0.2245	0.41	0.60	0.32	0.40
	0.3351	1.02	1.99	1.01	0.98
	0.3879	2.05		2.13	1.95
1.35	0.4460	4.60		4.55	4.05
	0.1414	0.62	0.73	0.65	0.68
	0.2245	0.64	0.89	0.64	0.70
1.55	0.3351	1.62	2.38	1.51	1.48
	0.3879	2.74		2.68	2.52
	0.4460	5.00		5.07	4.63
1.75	0.1414	0.83	0.90	0.83	0.85
	0.2245	1.02	1.17	0.95	1.00
	0.3351	1.97	2.75	1.98	1.95
1.95	0.3879	3.46		3.19	3.05
	0.4460	5.57		5.56	5.16
$U^{res}/(NkT)$					
$T^*$	$\eta$	MC	PT	IPT	Boublik <sup>45</sup>
0.70	0.3351	-5.45		-5.23	-5.14
	0.3879	-6.33		-6.14	-6.05
	0.4460	-7.32		-7.12	-7.05
0.85	0.1414	-2.08	-1.44	-1.70	-1.68
	0.2245	-3.04	-2.45	-2.69	-2.67
	0.3351	-4.33	-3.89	-4.22	-4.13
1.00	0.3879	-5.08		-4.95	-4.86
	0.4460	-5.81		-5.71	-5.64
	0.1414	-1.60	-1.21	-1.40	-1.38
1.15	0.2245	-2.42	-2.06	-2.24	-2.21
	0.3351	-3.60	-3.27	-3.50	-3.43
	0.3879	-4.18		-4.09	-4.03
1.35	0.4460	-4.79		-4.69	-4.66
	0.1414	-1.30	-1.05	-1.20	-1.17
	0.2245	-2.04	-1.78	-1.91	-1.88
1.55	0.3351	-3.05	-2.81	-2.98	-2.91
	0.3879	-3.56		-3.47	-3.42
	0.4460	-4.05		-3.96	-3.94
1.75	0.1414	-1.05	-0.89	-0.99	-0.96
	0.2245	-1.66	-1.50	-1.59	-1.56
	0.3351	-2.52	-2.35	-2.50	-2.41
1.95	0.3879	-2.93		-2.90	-2.82
	0.4460	-3.29		-3.29	-3.22

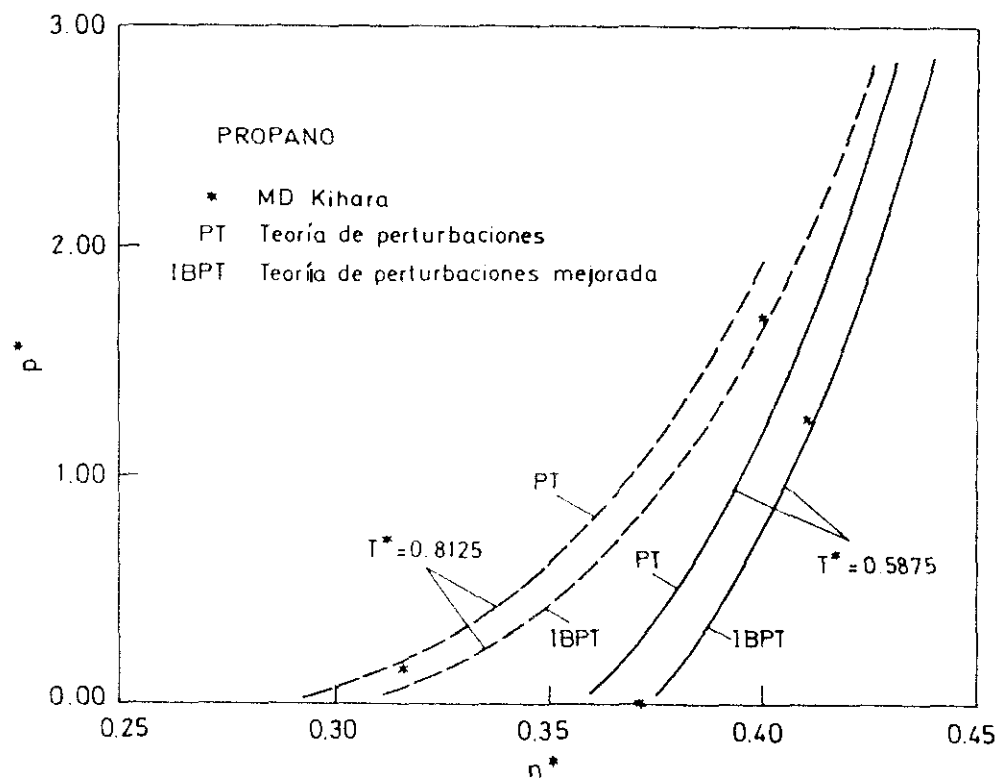


Figura 3.19

## REFERENCIAS

- [1] J. Fischer, *J. Chem. Phys.*, **72**, 5371, (1980)
- [2] J. Fischer y S. Lago, *J. Chem. Phys.*, **78**, 5750, (1983)
- [3] R. Lustig, *Molec. Phys.*, **59**, 173, (1986)
- [4] P. Padilla, Tesis doctoral, Universidad Complutense, (1988).
- [5] P. Padilla y S. Lago, *Fluid Phase Equil.*, **48**, 53, (1989)
- [6] K. C. Mo y K. E. Gubbins, *Chem. Phys. Lett.*, **27**, 144, (1974)
- [7] J. D. Weeks, D. Chandler y H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.*, **54**, 5232, (1971)
- [8] C. G. Gray y K. E. Gubbins, " *Theory of Molecular Fluids* ", Vol. I Oxford Univ. Press, Oxford, (1984)
- [9] J. P. Hansen, I. R. McDonald, " *Theory of simple liquids* ", Academic Press, Londres, (1986)
- [10] T. Boublík, *J. Chem. Phys.*, **63**, 4084, (1975)
- [11] I. Nezbeda, *Chem. Phys. Lett.*, **41**, 55, (1976)
- [12] T. Boublík, *Molec. Phys.*, **42**, 209, (1981)
- [13] T. Boublík e I. Nezbeda, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **51**, 2301, (1986)
- [14] M. Rigby, *Molec. Phys.*, **32**, 575, (1976)
- [15] W. R. Smith e I. Nezbeda, *ACS Adv. Chem. Ser.*, **204**, 235, (1983)
- [16] F. Lado, *Phys. Rev. A* **8**, 2548, (1973)
- [17] F. Lado, *Phys. Lett.*, **A89**, 196, (1982)
- [18] J. Barker y D. Henderson, *J. Chem. Phys.*, **47**, 4714, (1967)
- [19] C. Vega y S. Lago, *J. Chem. Phys.*, **94**, 310, (1991)
- [20] T. Kihara, *J. Phys. Soc. Japan*, **16**, 289, (1951)
- [21] H. Conroy, *J. Chem. Phys.*, **47**, 5307, (1967)
- [22] S. Labík, A. Maličevský y P. Vonka, *Molec. Phys.*, **56**, 709, (1985)
- [23] M. J. Gillan, *Molec. Phys.*, **38**, 1781, (1979)
- [24] A. Maličevský y S. Labík, *Molec. Phys.*, **60**, 663, (1987)
- [25] S. Labík y A. Maličevský, *Molec. Phys.*, **67**, 431, (1989)
- [26] W. H. Press, B. P. Flannery y S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, " *Numerical Recipes* ", Cambridge Univ. Press, Cambridge, (1986)
- [27] C. Vega y S. Lago, *Molec. Phys.*, **72**, 215, (1991)
- [28] C. Vega y S. Lago, *J. Chem. Phys.*, **93**, 8171, (1990)
- [29] S. Gupta y J. E. Coon, *Molec. Phys.*, **56**, 1049, (1986)
- [30] D. A. Mac. Quarrie, " *Statistical Mechanics* ", Harper-Row, Nueva York, (1976)

- [31] S. Labík, A. Malíjevsky e I. Nezbeda, *Molec. Phys.*, **60**, 1107, (1987)
- [32] B. Barbo y W. M. Gelbart, *J. Chem. Phys.*, **71**, 3035, (1979)
- [33] F. H. Ree y W. G. Hoover, *J. Chem. Phys.*, **40**, 939, (1964)
- [34] P. A. Monson y M. Rigby, *Molec. Phys.*, **35**, 1337, (1978)
- [35] M. Wojcik y K. E. Gubbins, *Molec. Phys.*, **53**, 397, (1984)
- [36] S. Labík e I. Nezbeda, *Molec. Phys.*, **48**, 97, (1983)
- [37] I. Nezbeda y H. L. Vörtlér, *Molec. Phys.*, **57**, 909, (1986)
- [38] B. C. Freasier, *Molec. Phys.*, **39**, 1273, (1980)
- [39] I. Nezbeda, *Czech. J. Phys.*, **B35**, 752, (1985)
- [40] D. J. Tildesley y W. B. Streett, *Molec. Phys.*, **41**, 85, (1980)
- [41] T. Boublik, *Molec. Phys.*, **66**, 191, (1989)
- [42] T. Boublik, C. Vega y M. D. Peña, *J. Chem. Phys.*, **93**, 730, (1990)
- [43] P. A. Monson y M. Rigby, *Chem. Phys. Lett.*, **58**, 122, (1978)
- [44] C. Vega y D. Frenkel, *Molec. Phys.*, **67**, 633, (1989)
- [45] T. Boublik, *J. Chem. Phys.*, **87**, 1751, (1987).

## CAPITULO 4

### APLICACIONES A SUSTANCIAS PURAS

#### 4.1 INTRODUCCION

En este capítulo pretendemos mostrar como es posible describir el comportamiento termodinámico de diversos fluidos reales a partir de procedimientos basados en la Termodinámica Estadística. Este objetivo es, evidentemente, de carácter práctico e ilustra las posibilidades dentro del terreno de las aplicaciones industriales de la Termodinámica Estadística. En la actualidad el comportamiento termodinámico de muchas sustancias reales se describe utilizando ecuaciones de estado empíricas. Debido a este carácter empírico su mejora no es fácil puesto que es difícil analizar cuáles son las fuentes de error cuando los resultados no son buenos. Sin embargo, es mucho más sencillo analizar las fuentes de error cuando se utilizan aproximaciones teóricas bien definidas para describir el comportamiento termodinámico de los fluidos reales.

Aunque es posible obtener todas las propiedades termodinámicas a partir de la teoría formulada en el capítulo 3, centraremos nuestro interés en la determinación del equilibrio líquido-vapor que es sin duda el problema más importante que se presenta en el manejo industrial de las sustancias que vamos a presentar.

En el siguiente apartado enumeraremos las sustancias que vamos a analizar, así como el modelo del potencial. En el apartado 4.3 explicaremos el procedimiento utilizado en la determinación teórica del equilibrio líquido-vapor. A continuación en el apartado 4.4 explicaremos el procedimiento de determinación de parámetros intermoleculares de las sustancias reales estudiadas. En el apartado 4.5 mostraremos las ecuaciones básicas para la determinación de propiedades residuales a partir de una ecuación de estado. En el apartado 4.6 mostraremos los resultados para el equilibrio líquido vapor de diversas sustancias y un

balance final de estos resultados se realizara en el apartado 4.7. Finalmente en el apartado 4.8 mostraremos algunos resultados de la ecuación de estado de estas sustancias junto a algunas otras propiedades.

#### 4.2 PRESENTACION DE LAS SUSTANCIAS A ESTUDIAR Y DE LOS MODELOS

Hemos intentado escoger una amplia gama de sustancias , cuya polaridad sea pequeña o nula , y que cubra un conjunto amplio de geometrías. Las sutancias que estudiaremos se muestran en la Tabla 4.1 :

Tabla 4.1
Sustancias que se estudiarán en este capítulo utilizando el potencial de Kihara (ec.(1.94)) y la teoría de perturbaciones propuesta en el capítulo 3.
Lineales : Etano, 2-butino. (Core en la figura 4.1.a)
Angulares: Ozono, propano. (Core en la figura 4.1.b)
Triangulares : Ciclopropano . (Core en la figura 4.1.c)
Piramidales : Isobutano . (Core en la figura 4.1.d)
Hexagonales : Benceno . (Core en la figura 4.1.g)
Otras : Trans-butano . (Core en la figura 4.1.e)
Gauche <sup>+</sup> butano. (Core en la figura 4.1.f)

El core estará siempre formado por un conjunto de varillas. En la figura 4.1 mostramos los cores de los modelos de las moléculas anteriormente citadas. Como vemos el core ha sido escogido de tal modo que describa con la mayor sencillez posible la geometría molecular .El potencial que utilizaremos será el potencial de Kihara que fue definido en la ecuación (1.94) .

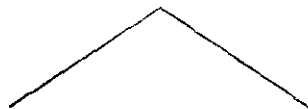
#### 4.3 DETERMINACION TEORICA DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

El equilibrio termodinámico entre dos fases de una misma sustancia se establece cuando las temperaturas y presiones son iguales y cuando el potencial químico  $\mu$  es el mismo en ambas fases.

Para determinar el equilibrio liquido-vapor necesitamos por tanto determinar la presión y el potencial químico de la fase líquida y de la



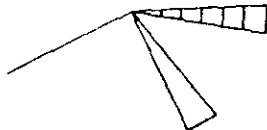
a)



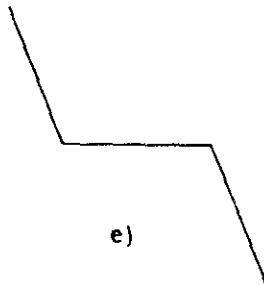
b)



c)



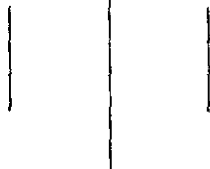
d)



e)



f)



g)

Figura 4.1

fase de vapor a una temperatura dada. En esta memoria utilizaremos la teoría de perturbaciones descrita en el capítulo 3 para obtener la presión y potencial químico de la fase líquida a una  $T$  dada. Para describir el comportamiento de la fase gaseosa utilizaremos el desarrollo del virial truncado en el segundo coeficiente del virial  $B_2$ . De este modo la condición de coexistencia entre las fases se obtiene según:

$$n_{li} Z_{li} = (1 + B_2 n_g) n_g \quad (4.1)$$

$$A_{li}^{res}/NkT + Z_{li} + \ln(n_{li}) = B_2 n_g + (1 + B_2 n_g) + \ln(n_g) \quad (4.2)$$

donde el subíndice  $li$  se refiere a la fase líquida y el subíndice  $g$  se refiere a la fase gaseosa. Las ecuaciones (4.1) y (4.2) representan un sistema de ecuaciones no lineales para las densidades de las fases líquida  $n_{li}$  y gaseosa  $n_g$  respectivamente. Este sistema de ecuaciones se resuelve numéricamente para cada temperatura.

La utilización de las ecuaciones (4.1) y (4.2) para la determinación del equilibrio líquido-vapor presenta una limitación fundamental y es que no es aconsejable su aplicación por encima de  $0.8 T_c$ , siendo  $T_c$  la temperatura crítica del fluido. Esto se debe a dos razones:

- a) Por encima de  $0.8 T_c$  el segundo coeficiente del virial no es suficiente para describir el comportamiento de la fase gaseosa a densidades próximas a las de la curva de coexistencia líquido-vapor.
- b) Por encima de  $0.8 T_c$  la convergencia del desarrollo de perturbaciones disminuye considerablemente puesto que la densidad de líquido en equilibrio con el vapor disminuye también drásticamente.

Si se necesita la determinación del equilibrio líquido vapor en el intervalo ( $0.8 T_c$ ,  $0.9 T_c$ ) es aconsejable la utilización de teorías de perturbaciones de segundo orden o incluso tercer orden para la fase líquida y la utilización de al menos hasta el tercer coeficiente del virial para la fase gaseosa. Alternativamente en este dominio de temperaturas también sería plausible la utilización de teoría de perturbaciones de segundo orden para describir la termodinámica de la fase gaseosa y la determinación del equilibrio líquido-vapor mediante diagramas del tipo  $(G,p)^1$ .



La resolución numérica del sistema de ecuaciones (4.1) y (4.2) se realiza utilizando el algoritmo numérico propuesto por Fischer y colaboradores<sup>2</sup>. En este algoritmo se aproxima la energía libre de Helmholtz del líquido a un polinomio cuadrático centrado en torno a la densidad correspondiente a presión nula. Las densidades del líquido y del vapor en equilibrio se determinan entonces en un procedimiento iterativo.

#### 4.4 DETERMINACION DE LOS PARAMETROS INTERMOLECULARES

En unidades reducidas, es decir utilizando  $\epsilon$  y  $\sigma$  para reducir las magnitudes termodinámicas, la curva de coexistencia líquido-vapor es función únicamente de la geometría molecular. Entendemos por geometría la forma de la molécula que, por ejemplo, en el caso de modelos lineales viene dada por  $L^*$ , en el caso de modelos angulares viene dada por  $L^*$  y  $\lambda$ , etc. En esta memoria hemos fijado la forma del modelo desde el principio de acuerdo a la geometría (conocida) de la molécula que estamos estudiando. Una vez impuesta la geometría, se han calculado  $\epsilon$  y  $\sigma$  del siguiente modo:

- a) Se escoge un valor de la temperatura reducida  $T^*$ .
- b) Se determina entonces el equilibrio líquido-vapor a esa temperatura reducida con lo que obtenemos las densidades reducidas del líquido y del vapor  $n_{li}^*$ ,  $n_g^*$ , así como la presión de vapor reducida  $p_v^* = (p_v / (kT/\sigma^3))$  a la temperatura reducida dada.
- c) Se escoge un  $\epsilon$  de prueba, de tal modo que pasamos de  $T^*$  a una temperatura absoluta  $T$ .
- d) Hacemos corresponder la presión de vapor experimental y la densidad ortobárica (densidad del líquido en equilibrio con el vapor) a la temperatura  $T$  con  $n_{li}^*$  y  $p_v^*$ . Se obtienen entonces dos valores de  $\sigma$ , uno que proviene de la correspondencia entre las presiones de vapor teórica y experimental y otro que proviene de la correspondencia entre las densidades ortobáricas teórica y experimental.
- e) Si ambos valores de  $\sigma$  son idénticos entonces, entonces tomamos los valores de  $\sigma$  y  $\epsilon$  como los parámetros del potencial intermolecular. Si los dos valores de  $\sigma$  son diferentes entonces volvemos al paso c) con un valor de prueba de  $\epsilon$  diferente.

Este algoritmo es fácilmente programable por lo que la determinación de los parámetros de potencial  $\epsilon$  y  $\sigma$  es prácticamente inmediata una vez determinado teóricamente el equilibrio liquido-vapor a una temperatura reducida. La temperatura a la que se ha realizado el ajuste entre magnitudes experimentales y teóricas es generalmente una temperatura próxima al punto medio entre la temperatura del punto triple  $T_t$  y  $0.8 T_c$ .

De este modo para determinar los parámetros del potencial intermolecular basta con poseer datos experimentales del equilibrio liquido vapor de la sustancia de interés en un intervalo reducido de temperaturas. Si solo se poseen datos del equilibrio liquido vapor para una temperatura  $T_{exp}$  entonces el algoritmo puede modificarse según<sup>3</sup>:

- a) Se determina el equilibrio liquido vapor a varias temperaturas reducidas con lo que obtenemos las densidades reducidas del liquido y del vapor  $\dot{n}_{li}$ ,  $\dot{n}_g$ , así como la presión de vapor reducida  $\dot{p}_v = (p_v/kT\sigma^3)$  a cada temperatura reducida.
- b) Se escoge un  $\sigma$  de prueba, y reducimos  $T_{exp}$  con el valor de prueba de  $\sigma$  a  $T_{exp}$ .
- c) Hacemos corresponder la presión de vapor experimental y la densidad ortobárica a la temperatura  $T_{exp}$  con  $\dot{n}_{li}$  y  $\dot{p}_v$  teóricos a  $T_{exp}$ . Se obtienen entonces dos valores de  $\epsilon$ , uno que proviene de la correspondencia entre las presiones de vapor teórica y experimental y otro que proviene de la correspondencia entre las densidades ortobáricas teórica y experimental.
- d) Si ambos valores de  $\epsilon$  son idénticos entonces, tomamos los valores de  $\sigma$  y  $\epsilon$  como los parámetros del potencial intermolecular. Si los dos valores de  $\epsilon$  son diferentes entonces volvemos al paso c) con un valor de prueba de  $\sigma$  diferente.

Por lo tanto para la estimación de los parámetros  $\epsilon$  y  $\sigma$  basta con conocer la densidad ortobárica y la presión de vapor a una temperatura dada.

#### 4.5 OBTENCION DE PROPIEDADES RESIDUALES A PARTIR DE ECUACIONES DE ESTADO EMPIRICAS

Los resultados de las medidas experimentales  $p, V, T$  suelen condensarse en una ecuación de estado empírica, que contiene un número de parámetros elevado (entre 10 y 40), ajustados minimizando la desviación cuadrática con los valores experimentales. En estos ajustes suelen utilizarse del orden de varios centenares de resultados experimentales. Estas ecuaciones pueden considerarse como fórmulas de interpolación entre los resultados experimentales y sus parámetros en general carecen de significado físico. Entre este tipo de ecuaciones empíricas, existen dos muy populares la de Strohbridge<sup>4</sup> y la Benedict-Webb-Rubín<sup>5</sup>.

Si definimos una propiedad residual  $X^{\text{res}}$  como<sup>6</sup>:

$$X^{\text{res}}(T, n) = X^{\text{fluido}}(T, n) - X^{\text{gas ideal}}(T, n) \quad (4.3)$$

entonces las principales magnitudes termodinámicas residuales pueden calcularse fácilmente a partir de la ecuación de estado empírica según las relaciones:

$$U^{\text{res}}(T, n) = \int_0^n \left[ \left( p - T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_n \right) / n^2 \right] dn \quad (4.4)$$

$$H^{\text{res}}(T, n) = U^{\text{res}}(T, n) + p/n - RT \quad (4.5)$$

$$S^{\text{res}}(T, n) = -R \ln(nRT/p(T, n)) + \int_0^n \left[ R/n - \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_n / n^2 \right] dn \quad (4.6)$$

$$C_v^{\text{res}}(T, n) = -T \int_0^n \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_n^2 / n^2 dn \quad (4.7)$$

$$C_p^{\text{res}}(T, n) = C_v^{\text{res}}(T, n) + RT - T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_n^2 / \left( n^2 \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_n \right) \quad (4.8)$$

Las ecuaciones (4.4)-(4.8) permiten determinar las propiedades residuales de la sustancia estudiada a partir de su ecuación de estado. Estas magnitudes residuales son las que realmente se determinan mediante la teoría de perturbaciones formulada en el capítulo 3.

#### 4.6 RESULTADOS

En este apartado mostraremos los resultados para las sustancias que se muestran en la Tabla 4.1, aplicando la teoría de perturbaciones formulada en el capítulo 3 y utilizando el potencial de Kihara para describir la interacción par. Los cores escogidos para cada modelo se muestran en la figura 4.1 y el método para la obtención de los parámetros del potencial intermolecular  $\epsilon$  y  $\sigma$  se describe en el apartado 4.4.

Antes de mostrar los resultados indiquemos que, salvo que indiquemos otra cosa, todos han sido obtenidos a partir de la teoría de perturbaciones mostrada en el capítulo 3 con las siguientes particularidades:

- EOS de Boublik (ver Tabla 3.1) para describir el comportamiento del cuerpo duro equivalente.
- $\alpha$  se obtiene siempre a partir del segundo coeficiente del virial del cuerpo duro equivalente de acuerdo a la ec. (3.19).
- Se utiliza la relación de cierre PY para obtener  $y_{\text{RAM}}(r_{12})$ .
- Se utiliza teoría de perturbaciones de segundo orden con  $A_2$  obtenido a partir de la aproximación de compresibilidad macroscópica (ec. (3.29)).

Las dos primeras elecciones se justifican por el hecho de que como demostramos en el capítulo 3 con ellas se consigue una buena descripción del sistema de referencia. La elección de la aproximación PY para  $y_{\text{RAM}}(r_{12})$  se justifica porque como vimos en el capítulo 3, proporciona valores de  $A_1$  similares a los obtenidos con la relación RHNC siendo su obtención unas 4 veces más rápida. Por otra parte, como vimos en el capítulo 3 aunque PY es inferior a RHNC para describir la estructura del potencial RAM, es superior a esta en la descripción del sistema de referencia WCA generalizado cuando se usa junto a la teoría RAM de orden cero. La aproximación de compresibilidad macroscópica proporciona, como ya vimos en el capítulo 3, los mejores valores de  $A_2$  y será por tanto la que utilizemos.

A continuación mostraremos los resultados obtenidos de este modo para las diferentes sustancias estudiadas, comenzando por el propano.

#### 4.6.1 RESULTADOS PARA EL PROPANO

En el capítulo 2 obtuvimos ya un juego de parámetros para el modelo de Kihara del propano con  $L = 0.4123$  y  $\lambda = 109.5$  a partir de los resultados de simulación. Utilizando la teoría de perturbaciones del capítulo 3, y con el procedimiento de obtención de parámetros explicado en el apartado 4.4 hemos obtenido un nuevo juego de parámetros para este mismo modelo del propano. Ambos juegos de parámetros se muestran en las dos primeras líneas de la Tabla 4.2. En la tercera línea mostramos los parámetros que se obtienen a partir de la teoría considerando una geometría diferente ( $L = 0.46$  y  $\lambda = 109.5$ ).

Tabla 4.2				
Parámetros del modelo de Kihara del propano obtenidos con los resultados de MD (ver capítulo 2) y con la teoría de perturbaciones del capítulo 3 (PT1 y PT2).				
	$\lambda$ /grados	$L$	$\sigma/A$	(c/k)
MD	109.5	0.4123	3.6095	398.5 K
PT1	109.5	0.4123	3.5587	427. K
PT2	109.5	0.460	3.4757	438.2 K

Como se ve los parámetros obtenidos mediante MD<sup>7</sup> y mediante teoría de perturbaciones<sup>8</sup> (PT) para la misma geometría (PT1) no son coincidentes. Si la teoría formulada en el capítulo 3 fuera exacta ambos juegos de parámetros serían muy similares. Es evidente que los parámetros que resultan del ajuste de los resultados teóricos a los experimentales tratan de compensar los errores sistemáticos que se introducen en la teoría (ver capítulo 3) perdiendo parcialmente su significado físico. Vemos que así como el volumen molecular del propano determinado mediante la teoría resulta menor ( $\sigma$  es mas pequeño) que el determinado mediante la simulación. El valor de  $c$  determinado a partir de la teoría de perturbaciones resulta mayor que el determinado mediante simulación. Podemos por tanto afirmar que los errores sistemáticos de la teoría (ver capítulo 3), inducen errores en la determinación de  $\sigma$  del orden del 2% y en  $c$  del orden del 7%.

Vemos también comparando las dos últimas líneas de la Tabla 4.2 que al aumentar el valor de  $L^*$ , decrece el valor de  $\sigma$ , lo que mantiene casi constante el volumen molecular. El parámetro energético  $\epsilon$  aumenta al aumentar  $L^*$ . Este aumento de  $\epsilon$  con  $L^*$  se debe a la disminución de  $\sigma$  con  $L^*$  pues como se vió en la Tabla 2, para el segundo coeficiente del virial del propano,  $\epsilon$  y  $\sigma$  están acoplados.

Tras esta discusión de las diferencias en los parámetros según se determinen mediante MD o mediante teoría de perturbaciones y sobre el efecto de  $L^*$  sobre sus valores procederemos a presentar los resultados que se obtienen para el propano. En la Tabla 4.3 se muestran la densidad ortobárica, la densidad del gas en equilibrio con el vapor y la presión de vapor del propano obtenida teóricamente con los juegos de parámetros PT1 y PT2 de la Tabla 4.2 junto a los valores experimentales<sup>9</sup>. Los resultados de la Tabla 4.3 son altamente satisfactorios. La concordancia entre teoría y experimento es buena en un intervalo de 230 K. Los resultados obtenidos a temperaturas altas son peores que los de temperaturas bajas. El juego de parámetros PT1 concuerda en general mejor con los resultados experimentales por lo que resulta superior al PT2. Es interesante resaltar que los resultados obtenidos para el propano por Lustig<sup>3</sup>, utilizando un esquema de perturbaciones muy similar al formulado en esta memoria, pero utilizando el potencial site-site son comparables a los que se muestran en la Tabla 4.3. Esto muestra como el modelo site-site tampoco resulta superior en el desarrollo y aplicación de teorías de perturbaciones para describir el comportamiento de fluidos reales.

En la figura 4.2 mostramos los resultados de la Tabla 4.3 en forma gráfica. La buena concordancia entre los resultados teóricos y de simulación es de nuevo evidente. La forma de la representación gráfica de la presión de vapor frente a la temperatura proviene de la ecuación de Clausius-Clapeyron. Esta ecuación puede deducirse partiendo de la relación exacta<sup>10</sup>:

$$\left(\frac{dp_v}{dT}\right) = H_v / (T \Delta V_v) \quad (4.9)$$

Tabla 4.3

Equilibrio líquido-vapor del propano medido experimentalmente<sup>9</sup> y determinado mediante teoría de perturbaciones con los parámetros de la Tabla 4.2 (PT1 y PT2 )

Presión de vapor			
T/K	$p^{exp}/\text{MPa}$	$p^{PT1}/\text{MPa}$	$p^{PT2}/\text{MPa}$
85.47	$1.69 \cdot 10^{-9}$	$9.27 \cdot 10^{-10}$	$9.15 \cdot 10^{-10}$
130.	$1.75 \cdot 10^{-5}$	$3.25 \cdot 10^{-5}$	$3.27 \cdot 10^{-5}$
160.	$8.47 \cdot 10^{-4}$	$1.13 \cdot 10^{-3}$	$1.14 \cdot 10^{-3}$
190	$1.05 \cdot 10^{-2}$	$1.15 \cdot 10^{-2}$	$1.17 \cdot 10^{-2}$
220.	$6.05 \cdot 10^{-2}$	$5.98 \cdot 10^{-2}$	$6.10 \cdot 10^{-2}$
250.	0.218	0.189	0.206
280.	0.582	0.516	0.529
310.	1.27	1.10	0.914

Densidades ortobaricas			
T/K	$n^{exp}/(\text{mol/l})$	$n^{PT1}/(\text{mol/l})$	$n^{PT2}/(\text{mol/l})$
85.47	16.63	16.86	16.97
130.	15.60	15.62	15.68
160.	14.91	14.86	14.92
190	14.20	14.14	14.19
220.	13.46	13.43	13.46
250.	12.66	12.70	12.71
280.	11.77	11.94	11.93
310.	10.72	11.13	11.03

Densidades del vapor			
T/K	$n^{exp}/(\text{mol/l})$	$n^{PT1}/(\text{mol/l})$	$n^{PT2}/(\text{mol/l})$
85.47	$2.38 \cdot 10^{-10}$	$1.30 \cdot 10^{-9}$	$1.29 \cdot 10^{-9}$
130.	$1.62 \cdot 10^{-5}$	$3.01 \cdot 10^{-5}$	$3.03 \cdot 10^{-5}$
160.	$6.37 \cdot 10^{-4}$	$8.48 \cdot 10^{-4}$	$8.59 \cdot 10^{-4}$
190	$6.70 \cdot 10^{-3}$	$7.36 \cdot 10^{-3}$	$7.44 \cdot 10^{-3}$
220.	$3.39 \cdot 10^{-2}$	$3.35 \cdot 10^{-2}$	$3.42 \cdot 10^{-2}$
250.	0.112	$9.11 \cdot 10^{-2}$	0.105
280.	0.289	0.249	0.256
310.	0.635	0.525	0.355

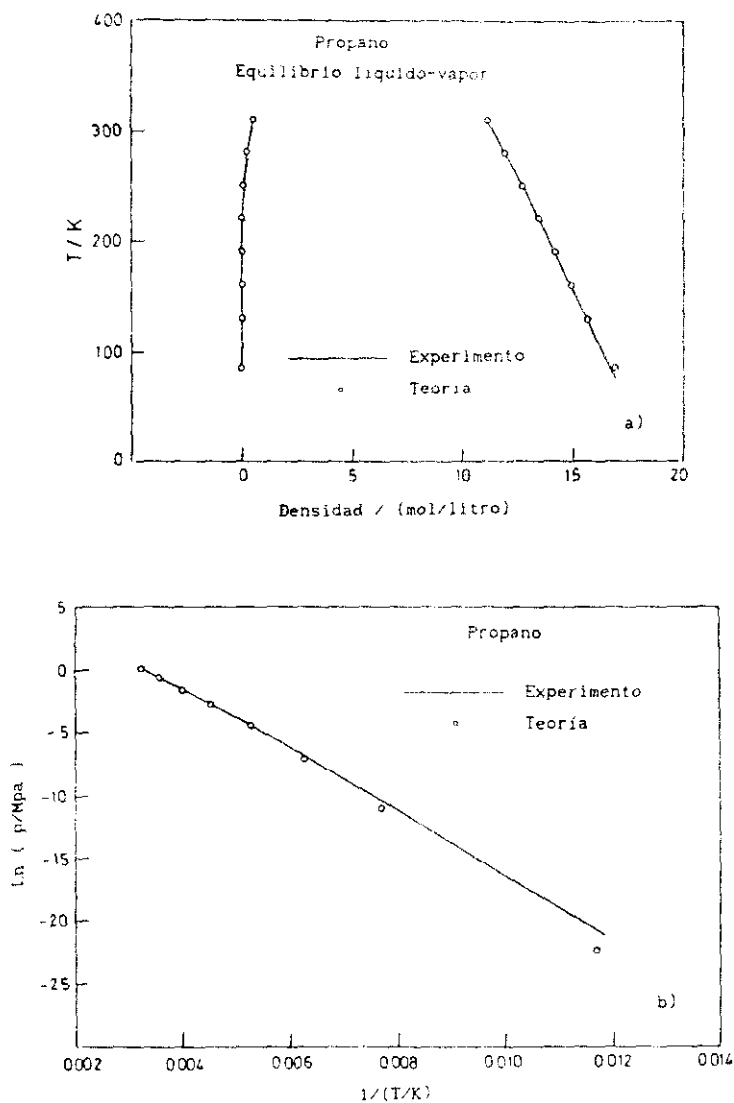


Figura 4.2



donde  $H_v$  es la entalpía molar de vaporización y  $\Delta V_v$  el cambio de volumen molar de vaporización y suponiendo que el volumen del líquido es despreciable frente al del gas y que el gas se comporta como un gas ideal obtenemos

$$\left( -\frac{d \ln p_v}{dT} \right) = \frac{H_v}{R T^2} \quad (4.10)$$

Si además suponemos que  $H_v$  no depende de la temperatura entonces obtenemos tras integrar (4.10) la relación de Clausius-Clapeyron :

$$\ln ( p_v(T_2) / p_v(T_1) ) = -\frac{H_v}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (4.11)$$

según la cual la representación gráfica del  $\ln (p_v)$  frente a  $1/T$  da lugar ( si las suposiciones realizadas son correctas ) a una línea recta. Vemos en la figura 4.2 que las aproximaciones realizadas no son correctas para el propano pues el  $\ln (p_v)$  representado frente a  $1/T$  no da lugar a una línea recta.

La entalpía de vaporización puede calcularse bien a partir de la relación (4.9) o directamente a través de las relaciones :

$$H_v = H_g - H_{li} = ( U_g^{res} - U_{li}^{res} ) + p_v \left( \frac{1}{n_g} - \frac{1}{n_{li}} \right) \quad (4.12)$$

$$U_g^{res} = -n k T^2 \left( \frac{dB_2(T)}{dT} \right) \quad (4.13)$$

Hemos escogido este segundo procedimiento debido a que con él se obtiene mayor precisión numérica . En la Tabla 4.4 mostramos los resultados teóricos de la entalpía de vaporización y en la Tabla 4.5 los valores del segundo coeficiente del virial determinado numéricamente para el modelo a partir de la ecuación (2.55).

En la Tabla 4.4 vemos que las entalpías de vaporización calculadas son inferiores a los valores experimentales. Esto implica que la pendiente de la curva de presión de vapor calculada resultará menor que el de la curva experimental. El error en la determinación de  $H_v$  varía desde un 8% a la temperatura más baja a un 2% a la temperatura superior. Los coeficientes del virial calculados toman por lo general valores superiores a los valores experimentales.

Tabla 4.4			
Entalpia de vaporización del propano determinada experimentalmente y a partir de teoría de perturbaciones con los parámetros de la Tabla 4.2			
T/K	$H_v^{exp}/(KJ/mol)$	$H_v^{PT1}/(KJ/mol)$	$H_v^{PT2}/(KJ/mol)$
100	<u>24.17</u>	22.26	<u>22.32</u>
130	22.96	21.16	21.21
160	21.70	20.15	20.23
190	20.52	19.19	19.26
220	19.26	18.18	18.23
250	17.82	17.06	17.05
280	16.07	15.70	15.65
310	<u>13.76</u>	14.06	<u>13.95</u>

Tabla 4.5			
Segundo coeficiente del virial del propano <sup>11</sup> determinado experimentalmente y con los parámetros PT1 y PT2 de la Tabla 4.2.			
T/K	$B_2^{exp}/(cm^3/mol)$	$B_2^{PT1}/(cm^3/mol)$	$B_2^{PT2}/(cm^3/mol)$
85.47	-	-10526	-11542
130.	-	-2465	-2593
160.	-	-1435	-1491
190.	-	-967	-996
220.	-763 $\pm$ 30	-707	-724
250.	-571 $\pm$ 20	-544	-555
280.	-445 $\pm$ 20	-433	-441
310.	-357 $\pm$ 10	-353	-359

#### 4.6.2 RESULTADOS PARA EL ETANO

En las Tablas 4.6 y 4.7 presentamos los resultados obtenidos para el segundo coeficiente del virial y la entalpía de vaporización del etano. En la Tabla 4.8 resumimos los resultados del equilibrio líquido-vapor.

Tabla 4.6			
Segundo coeficiente del virial del etano determinado experimentalmente <sup>11</sup> y con los parametros PT1 y PT2 (ver pie de Tabla).			
T/K	$B_2^{exp}/(cm^3/mol)$	$B_2^{PT1}/(cm^3/mol)$	$B_2^{PT2}/(cm^3/mol)$
210	$-370 \pm 5$	-343	-351
240	$-283 \pm 3$	-267	-272
PT1 =	$L = 0.4123$ , $\sigma = 3.5679$ A, $c/k = 305.75$ K		
PT2 =	$L = 0.50$ , $\sigma = 3.4660$ A, $c/k = 317.37$ K		

Tabla 4.7			
Entalpía de vaporización del etano determinada experimentalmente <sup>9</sup> y a partir de teoría de perturbaciones con los parametros de la Tabla 4.6.			
T/K	$H_V^{exp}/(KJ/mol)$	$H_V^{PT1}/(KJ/mol)$	$H_V^{PT2}/(KJ/mol)$
100	17.66	16.61	16.70
120	16.92	16.00	16.06
140	16.26	15.39	15.46
160	15.58	14.79	14.87
180	14.86	14.17	14.21
200	14.05	13.57	13.50
220	13.09	12.67	12.69
240	11.90	12.13	11.76

Los coeficientes del virial calculados resultan superiores a los valores experimentales. Al igual que en el propano  $H_V$  calculado resulta por lo general inferior al valor experimental lo que implica que la pendiente de la curva de presión de vapor calculada es inferior a la pendiente de la curva experimental. Las densidades ortobáricas calculadas a temperaturas altas o baja son superiores a las densidades

experimentales. El aumento de la elongación molecular no altera la concordancia con los resultados experimentales. Probablemente sería necesario considerar el cuadrupolo del etano para mejorar la concordancia con el experimento.

Tabla 4.8			
Equilibrio líquido-vapor del etano medido experimentalmente <sup>9</sup> y determinado mediante teoría de perturbaciones con los juegos de parámetros PT1 y PT2 de la Tabla 4.1			
Presión de vapor			
T/K	$p^{\text{exp}}/\text{MPa}$	$p^{\text{PT1}}/\text{MPa}$	$p^{\text{PT2}}/\text{MPa}$
90.348	$1.13 \cdot 10^{-6}$	$2.22 \cdot 10^{-6}$	$2.25 \cdot 10^{-6}$
100.	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$1.87 \cdot 10^{-5}$	$1.88 \cdot 10^{-5}$
120.	$3.5 \cdot 10^{-4}$	$5.12 \cdot 10^{-4}$	$4.83 \cdot 10^{-4}$
150.	$9.7 \cdot 10^{-3}$	$1.07 \cdot 10^{-2}$	$1.09 \cdot 10^{-2}$
180.	0.079	0.077	0.081
210.	0.334	0.319	0.322
230.	0.700	0.650	0.656
240.	0.967	0.888	0.896
Densidades ortobaricas			
T/K	$n^{\text{exp}}/(\text{mol/l})$	$n^{\text{PT1}}/(\text{mol/l})$	$n^{\text{PT2}}/(\text{mol/l})$
90.348	21.68	21.82	21.93
100.	21.34	21.44	21.52
120.	20.60	20.63	20.67
150.	19.47	19.45	19.47
180.	18.28	18.29	18.25
210.	16.97	17.11	17.06
230.	16.04	16.25	16.20
240.	15.46	15.80	15.76
Densidades del vapor			
T/K	$n^{\text{exp}}/(\text{mol/l})$	$n^{\text{PT1}}/(\text{mol/l})$	$n^{\text{PT2}}/(\text{mol/l})$
90.348	$1.51 \cdot 10^{-6}$	$2.26 \cdot 10^{-6}$	$2.29 \cdot 10^{-6}$
100.	$1.33 \cdot 10^{-5}$	$2.25 \cdot 10^{-5}$	$2.27 \cdot 10^{-5}$
120.	$3.56 \cdot 10^{-4}$	$5.13 \cdot 10^{-4}$	$4.84 \cdot 10^{-4}$
150.	$7.84 \cdot 10^{-3}$	$8.70 \cdot 10^{-3}$	$8.86 \cdot 10^{-3}$
180.	$5.45 \cdot 10^{-2}$	$5.17 \cdot 10^{-2}$	$5.54 \cdot 10^{-2}$
210.	0.209	0.196	0.198
230.	0.425	0.382	0.387
240.	0.585	0.516	0.523

#### 4.6.3 RESULTADOS PARA EL 2-BUTINO

La Tabla 4.9 muestra  $B_2(T)$  del 2-butino y la Tabla 4.10  $H_V$ .

Tabla 4.9			
Segundo coeficiente del virial del 2-butino determinado experimentalmente y con los parámetros PT1 y PT2 (ver pie de Tabla)			
T/K	$B_2^{exp a)}/(cm^3/mol)$	$B_2^{PT1}/(cm^3/mol)$	$B_2^{PT2}/(cm^3/mol)$
240.90	-	-1461	-1521
260	-	-1215	-1260
280	-	-1023	-1057
290	-	-945	-975
291	-929 ± 30	-938	
298	-879 ± 65	-889	
300	-864	-876	-903
320	-	-761	-783
340	-	-668	-686
390	-	-501	-513
a) Resultados experimentales de la referencia [12]			
PT1 = $L = 1.10$ , $\sigma = 3.3465 \text{ \AA}$ , $c/k = 653.57 \text{ K}$			
PT2 = $L = 1.20$ , $\sigma = 3.2739 \text{ \AA}$ , $c/k = 669.58 \text{ K}$			

Tabla 4.10			
Entalpia de vaporización del 2-butino determinada experimentalmente y a partir de teoría de perturbaciones con los parámetros de la Tabla 4.9. $H_V^{exp}$ de la referencia [12]			
T/K	$H_V^{exp}/(KJ/mol)$	$H_V^{PT1}/(KJ/mol)$	$H_V^{PT2}/(KJ/mol)$
240	29.55	26.48	26.48
260	28.52	25.74	25.72
280	27.49	24.98	24.95
300	26.46	24.20	24.14
320	25.43	23.36	23.28
340	24.40	22.45	22.33
360	23.37	21.44	21.26
380	22.33	20.32	20.11

En la Tabla 4.11 se muestran los datos del equilibrio líquido-vapor. La entalpía de vaporización calculada, al igual que la pendiente de la presión de vapor resulta inferior a su valor experimental. Las densidades ortobáricas descritas con el modelo PT1 concuerdan magníficamente con las densidades experimentales. Esto es de resaltar dada la gran elongación de la molécula ( del orden de  $L^* = 1.10$  ). Creemos que la inclusión del cuadrupolo mejoraría los resultados correspondientes a la curva de presión de vapor.

Tabla 4.11

Equilibrio líquido-vapor del 2-butino medido experimentalmente y determinado mediante teoría de perturbaciones con los juegos de parámetros PT1 y PT2 de la Tabla 4.9.

Presión de vapor			
T/K	$p^{exp a)}$ MPa	$p^{PT1}$ MPa	$p^{PT2}$ MPa
240.90	$6.12 \cdot 10^{-3}$	$7.55 \cdot 10^{-3}$	$8.85 \cdot 10^{-3}$
260.	$1.78 \cdot 10^{-2}$	$1.97 \cdot 10^{-2}$	$2.04 \cdot 10^{-2}$
280.	$4.55 \cdot 10^{-2}$	$4.57 \cdot 10^{-2}$	$4.70 \cdot 10^{-2}$
290.	$6.88 \cdot 10^{-2}$	$6.56 \cdot 10^{-2}$	$6.82 \cdot 10^{-2}$
300.	0.101	0.093	0.096
320.	0.200	0.172	0.177
340.	0.367	0.395	0.305
390.	1.167	0.992	0.921

Densidades ortobaricas			
T/K	$n^{exp b)}$ /(mol/l)	$n^{PT1}$ /(mol/l)	$n^{PT2}$ /(mol/l)
240.90	13.74	13.83	13.86
260.	13.40	13.43	13.45
280.	13.03	13.03	13.03
290.	12.84	12.83	12.83
300.	12.64	12.63	12.63
320.	12.24	12.23	12.22
340.	11.83	11.80	11.80
390.	10.76	10.75	10.71

a) Resultados experimentales de la referencia [13]			
b) Resultados experimentales de la referencia [12]			

#### 4.6.4 RESULTADOS PARA EL OZONO

En la Tabla 4.12 mostramos los valores del segundo coeficiente del virial calculados para el ozono. Desgraciadamente no hemos encontrado medidas experimentales para comparar con las predicciones teóricas.

Tabla 4.12		
Segundo coeficiente del virial del ozono determinado con los parámetros PT1 y PT2 (ver pie de Tabla)		
T/K	$B_2^{PT1}/(\text{cm}^3/\text{mol})$	$B_2^{PT2}/(\text{cm}^3/\text{mol})$
77.75	-2697	-2062
90.15	-1652	-1303
110	-941	-764
130	-624	-516
161	-388	-325
180	-309	-260
190	-277	-233
200	-250	-210
PT1 = $L = 0.38$ , $\lambda = 116$ grados, $c/k = 328.41$ K, $\sigma/A = 2.838$ .		
PT2 = $L = 0.38$ , $\lambda = 116$ grados, $c/k = 306.85$ K, $\sigma/A = 2.806$ .		

En la Tabla 4.13 mostramos el equilibrio líquido-vapor del ozono calculado teóricamente con el modelo angular de la figura 4.1.

Tabla 4.13

Equilibrio líquido-vapor del ozono medido experimentalmente<sup>14</sup> y determinado mediante teoría de perturbaciones con los juegos de parámetros PT1 y PT2 de la Tabla 4.12.

Presión de vapor			
T/K	$p^{PT1}/\text{MPa}$	$p^{PT2}/\text{MPa}$	$p^{exp}/\text{Mpa}$
77.75	$1.34 \cdot 10^{-7}$	$7.18 \cdot 10^{-7}$	-
90.15	$4.75 \cdot 10^{-6}$	$1.95 \cdot 10^{-5}$	-
110.	$2.41 \cdot 10^{-4}$	$2.27 \cdot 10^{-4}$	-
130.	$3.21 \cdot 10^{-3}$	$8.29 \cdot 10^{-3}$	-
161.25	0.050	0.106	0.1
180.	0.156	0.2823	-
190.	0.258	0.451	-
200.	0.405	0.686	-

Densidades ortótáricas			
T/K	$n^{PT1}/(\text{mol/l})$	$n^{PT2}/(\text{mol/l})$	$n^{exp}/(\text{mol/l})$
77.75	33.78	34.59	33.62 <sup>a</sup>
90.15	32.92	33.64	32.73 <sup>a</sup>
110.	31.57	32.16	-
130.	30.27	30.74	-
161.25	28.29	28.55	28.29
180.	27.11	27.24	-
190.	26.47	26.52	-
200.	25.84	25.78	-

a) Densidades experimentales a la T dada y a la presión de 0.1013 MPa de la referencia (14).



#### 4.6.5 RESULTADOS PARA EL CICLOPROPANO

Mostramos en la Tabla 4.14 el valor del segundo coeficiente del virial y en la Tabla 4.15 el valor de  $H_v$ . De nuevo, al igual que hemos encontrado en varias de las sustancias anteriores los valores calculados de  $B_2$  son mayores que los experimentales y las entalpías de vaporización son ligeramente inferiores a las medidas experimentalmente. En la Tabla 4.16 se presenta el equilibrio líquido-vapor. Las predicciones teóricas de presiones de vapor y densidades ortobaricas son altamente satisfactorias.

Tabla 4.14			
Segundo coeficiente del virial del ciclo-propano determinado experimentalmente <sup>15</sup> y con los parámetros PT1,PT2 (ver pie de Tabla )			
T/K	$B_2^{\text{exp a)}}$ / (cm <sup>3</sup> /mol)	$B_2^{\text{PT1}}$ / (cm <sup>3</sup> /mol)	$B_2^{\text{PT2}}$ / (cm <sup>3</sup> /mol)
313.15	-345	-308	-316
333.15	-307	-272	-278
a) Valores experimentales de la referencia [15]			
PT1 =	L = 0.50, $\sigma$ =3.2939 Å, $\epsilon/k$ =452.65 K		
PT2 =	L = 0.60, $\sigma$ =3.1499 Å, $\epsilon/k$ =475.72 K		

Tabla 4.15			
Entalpia de vaporización del ciclo-propano determinada experimentalmente y a partir de teoría de perturbaciones con los parámetros de la Tabla 4.14 .			
T/K	$H_v^{\text{exp a)}}$ / (KJ/mol)	$H_v^{\text{PT1}}$ / (KJ/mol)	$H_v^{\text{PT2}}$ / (KJ/mol)
193.15	-	20.65	20.88
213.15	-	20.07	20.23
233.15	-	19.39	19.50
253.15	-	18.65	18.76
273.15	-	17.87	17.90
293.15	17.30	16.96	16.94
313.15	15.93	15.89	15.82
333.15	14.41	14.65	14.56
a) Resultados experimentales de las Referencias [16-18] .			

Tabla 4.16			
Equilibrio líquido-vapor del ciclo-propano medido experimentalmente y determinado mediante teoría de perturbaciones con los juegos de parámetros PT1 y PT2 de la Tabla 4.14			
Presión de vapor			
T/K	$p^{exp a)}$ /MPa	$p^{PT1}$ /MPa	$p^{PT2}$ /MPa
193.15	$7.42 \cdot 10^{-3}$	$8.92 \cdot 10^{-3}$	$8.81 \cdot 10^{-3}$
213.15	$2.64 \cdot 10^{-2}$	$2.91 \cdot 10^{-2}$	$2.89 \cdot 10^{-2}$
233.15	$4.52 \cdot 10^{-2}$	$7.77 \cdot 10^{-2}$	$7.81 \cdot 10^{-2}$
243.15	0.114	0.118	0.119
273.15	-	0.345	0.351
293.15	0.631	0.621	0.631
313.15	1.065	1.04	1.06
333.15	1.682	1.63	1.67
Densidades ortobaricas			
T/K	$n^{exp a)}$ /(mol/l)	$n^{PT1}$ /(mol/l)	$n^{PT2}$ /(mol/l)
193.15	17.47	17.56	17.66
213.15	16.92	17.08	17.13
233.15	16.36	16.55	16.57
243.15	16.09	16.17	16.28
273.15	-	15.48	15.44
293.15	14.87	14.91	14.85
313.15	14.15	14.31	14.24
333.15	13.31	13.67	13.63
Densidades del vapor			
T/K	$n^{exp a)}$ /(mol/l)	$n^{PT1}$ /(mol/l)	$n^{PT2}$ /(mol/l)
193.15	-	$5.58 \cdot 10^{-3}$	$5.52 \cdot 10^{-3}$
213.15	-	$1.06 \cdot 10^{-2}$	$1.65 \cdot 10^{-2}$
233.15	-	$4.10 \cdot 10^{-2}$	$4.13 \cdot 10^{-2}$
243.15	-	$6.05 \cdot 10^{-2}$	$6.09 \cdot 10^{-2}$
273.15	-	0.163	0.166
293.15	0.314	0.283	0.289
313.15	0.484	0.464	0.478
333.15	0.775	0.706	0.765
a) Resultados experimentales de las referencias [16-18]			

#### 4.6.6 RESULTADOS PARA EL ISOBUTANO

Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 4.17 a 4.19. Las desviaciones de los valores experimentales presentan características similares a las encontradas en los fluidos previamente mostrados. Con todo, la concordancia entre resultados teóricos y experimentales es también buena.

Tabla 4.17			
Segundo coeficiente del virial del iso-butano determinado experimentalmente y con los parámetros PT1 y PT2 ( ver pie de Tabla )			
T/K	$B_2^{exp} / (cm^3/mol)$	$B_2^{PT1} / (cm^3/mol)$	$B_2^{PT2} / (cm^3/mol)$
150	-	-3184	-3486
175	-	-2085	-2242
200	-	-1497	-1589
225	-	-1140	-1198
250	-	-903	-942
275	-	-736	-764
288.7	-714	-665	
296	-691	-631	
300	-	-613	-633
a) Resultados experimentales tomados de la referencia [15]			
PT1	$L = 0.4123$ , $c = 3.5881$ A, $c/k = 506.82$ K		
PT2	$L = 0.50$ , $c = 3.4125$ A, $c/k = 529.57$ K		

Tabla 4.18			
Entalpia de vaporizacion del iso-butano determinada experimentalmente y a partir de teoria de perturbaciones con los parámetros de la Tabla 4.17 $H_V^{exp}$ de la referencia [9]			
T/K	$H_V^{exp} / (KJ/mol)$	$H_V^{PT1} / (KJ/mol)$	$H_V^{PT2} / (KJ/mol)$
150	26.53	24.36	24.43
175	25.37	23.49	23.55
200	24.26	22.62	22.72
225	23.12	21.73	21.88
250	21.90	20.86	20.95
275	20.56	20.00	19.91
300	19.04	18.79	18.74

Tabla 4.19  
Equilibrio líquido-vapor del iso-butano medido experimentalmente y determinado mediante teoría de perturbaciones con los juegos de parámetros PT1 y PT2 de la Tabla 4.17 .

Presión de vapor			
T/K	$p^{\text{exp}^{a)}$ /MPa	$p^{\text{PT1}}$ /MPa	$p^{\text{PT2}}$ /Mpa
125	$2.90 \cdot 10^{-7}$	$6.96 \cdot 10^{-7}$	$7.12 \cdot 10^{-7}$
150	$2.23 \cdot 10^{-5}$	$3.59 \cdot 10^{-5}$	$3.69 \cdot 10^{-5}$
175	$4.36 \cdot 10^{-4}$	$5.50 \cdot 10^{-4}$	$5.66 \cdot 10^{-4}$
200	$3.71 \cdot 10^{-3}$	$3.97 \cdot 10^{-3}$	$3.88 \cdot 10^{-3}$
225	$1.83 \cdot 10^{-2}$	$1.79 \cdot 10^{-2}$	$1.83 \cdot 10^{-2}$
250	$6.29 \cdot 10^{-2}$	$5.74 \cdot 10^{-2}$	$5.93 \cdot 10^{-2}$
275	0.167	0.138	0.152
300	0.370	0.315	0.330
Densidades ortobaricas			
T/K	$n^{\text{exp}^{a)}$ /(mol/l)	$n^{\text{PT1}}$ /(mol/l)	$n^{\text{PT2}}$ /(mol/l)
125	12.56	12.59	12.65
150	12.15	12.17	12.17
175	11.73	11.74	11.71
200	11.31	11.31	11.29
225	10.88	10.88	10.88
250	10.43	10.47	10.45
275	9.953	10.05	10.02
300	9.434	9.633	9.56
Densidades del vapor			
T/K	$n^{\text{exp}^{a)}$ /(mol/l)	$n^{\text{PT1}}$ /(mol/l)	$n^{\text{PT2}}$ /(mol/l)
125	$2.79 \cdot 10^{-7}$	$6.70 \cdot 10^{-7}$	$6.85 \cdot 10^{-7}$
150	$1.78 \cdot 10^{-5}$	$2.88 \cdot 10^{-5}$	$2.96 \cdot 10^{-5}$
175	$3.00 \cdot 10^{-4}$	$3.78 \cdot 10^{-4}$	$3.89 \cdot 10^{-4}$
200	$2.24 \cdot 10^{-3}$	$2.40 \cdot 10^{-3}$	$2.34 \cdot 10^{-3}$
225	$9.95 \cdot 10^{-3}$	$9.66 \cdot 10^{-3}$	$9.91 \cdot 10^{-3}$
250	$3.13 \cdot 10^{-2}$	$2.93 \cdot 10^{-2}$	$2.93 \cdot 10^{-2}$
275	$7.80 \cdot 10^{-2}$	$6.04 \cdot 10^{-2}$	$7.05 \cdot 10^{-2}$
300	0.165	0.138	0.146
a) Resultados experimentales de la referencia [9]			

#### 4.6.7 RESULTADOS PARA EL BUTANO

Aunque el butano debe ser considerado como una mezcla de conformeros trans-butano y gauche-butano, intentaremos en este capítulo su descripción considerando una sustancia pura y estudiaremos los resultados considerando un modelo gauche<sup>+</sup>-butano o un modelo trans-butano.

En las Tablas 4.20 a 4.22 se presentan los resultados del modelo gauche<sup>+</sup> butano.

Tabla 4.20		
Segundo coeficiente del virial del butano medido experimentalmente y determinado para el modelo gauche <sup>+</sup> -butano con el juego de parámetros PT ( ver pie de Tabla )		
T/K	$B_2^{\text{exp}^{a)}} / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$B_2^{\text{PT}} / (\text{cm}^3/\text{mol})$
260	-1050 <sup>±</sup> 30	-907
285	-825 <sup>±</sup> 20	-745
310	-671 <sup>±</sup> 20	-624
a) Resultados experimentales de la referencia [11]		
PT	$L^* = 0.4123$ , $\sigma = 3.5706$ Å , $\epsilon/k = 533.20$ K	

Tabla 4.21		
Entalpia de vaporización del butano medida experimentalmente y determinada mediante teoría de perturbaciones con un modelo del tipo gauche <sup>+</sup> -butano con el juego de parámetros PT de la Tabla 4.20		
T/K	$H_v^{\text{exp}^{a)}} / (\text{KJ/mol})$	$H_v^{\text{PT}} / (\text{KJ/mol})$
135.	30.37	25.98
160.	27.60	25.08
185.	26.4	24.22
210.	25.3	23.37
235.	24.2	22.47
260.	23.06	21.56
285	21.7	20.56
310.	20.3	19.49
a) Resultados experimentales de la referencia [9]		

Tabla 4.32

Equilibrio líquido-vapor del butano medido experimentalmente y determinado mediante teoría de perturbaciones del modelo gauche<sup>+</sup>-butano con los parámetros de la Tabla 4.20.

Presión de vapor

T/K	$p^{\text{exp a)}}$ /MPa	$p^{\text{PT}}$ /MPa
186.6	$6.31 \cdot 10^{-4}$	$9.11 \cdot 10^{-4}$
213.3	$5.06 \cdot 10^{-3}$	$6.29 \cdot 10^{-3}$
239.9	$2.40 \cdot 10^{-2}$	$2.58 \cdot 10^{-2}$
266.6	$8.00 \cdot 10^{-2}$	$8.00 \cdot 10^{-2}$
293.3	0.21	0.29
319.9	0.46	0.37
346.6	0.87	0.78
373.2	1.52	1.35

Densidades ortobaricas

T/K	$n^{\text{exp a)}}$ /(mol/l)	$n^{\text{PT}}$ /(mol/l)
186.6	11.81	11.78
213.3	11.37	11.33
239.9	10.92	10.89
266.6	10.45	10.45
293.3	9.95	10.01
319.9	9.40	9.54
346.6	8.77	9.08
373.2	8.03	8.57

Densidades del vapor

T/K	$n^{\text{exp a)}}$ /(mol/l)	$n^{\text{PT}}$ /(mol/l)
186.6	$4.07 \cdot 10^{-4}$	$5.87 \cdot 10^{-4}$
213.3	$2.86 \cdot 10^{-3}$	$3.56 \cdot 10^{-3}$
239.9	$1.22 \cdot 10^{-2}$	$1.31 \cdot 10^{-2}$
266.6	$3.74 \cdot 10^{-2}$	$3.73 \cdot 10^{-2}$
293.3	0.092	0.086
319.9	0.19	0.11
346.6	0.37	0.32
373.2	0.68	0.55

a) Resultados experimentales de la referencia [9]

En las Tablas 4.23 a 4.25 presentamos los resultados para el modelo del trans-butano. Ninguno de los dos modelos (gauche<sup>+</sup> o trans) parece ser superior al otro. Los coeficientes del virial calculados en ambos modelos son superiores a los valores experimentales. Las entalpías de vaporización son inferiores lo que provoca que las pendientes de las presiones de vapor calculadas resulten, de modo análogo a lo observado en las otras sustancias, inferiores a los valores experimentales.

Tabla 4.23

Segundo coeficiente del virial del butano medido experimentalmente y determinado para el modelo trans-butano con el juego de parámetros PT (ver pie de Tabla).

T/K	$B_2^{\text{exp a)}}$ / (cm <sup>3</sup> /mol)	$B_2^{\text{PT}}$ / (cm <sup>3</sup> /mol)
260	-1050 <sup>±</sup> 30	-997
285	-825 <sup>±</sup> 20	-816
310	-671 <sup>±</sup> 20	-682

a) Resultados experimentales de la referencia [11]

PT  $\epsilon = 0.4123$ ,  $\sigma = 3.5207$  Å,  $\epsilon/k = 559.29$  K

Tabla 4.24

Entalpía de vaporización del butano medida experimentalmente y determinada mediante teoría de perturbaciones con un modelo del tipo trans-butano con el juego de parámetros PT de la Tabla 4.23

T/K	$H_v^{\text{exp a)}$ / (KJ/mol)	$H_v^{\text{PT}}$ / (KJ/mol)
135	30.37	25.83
160	27.60	24.88
185	26.4	23.98
210	25.3	23.10
235	24.2	22.20
260	23.06	21.25
285	21.7	20.20
310	20.3	19.06

a) Resultados experimentales de la referencia [9]

Tabla 4.25

Equilibrio liquido-vapor del butano medido experimentalmente y determinado mediante teoría de perturbaciones del modelo trans butano con los parámetros de la Tabla 4.23.

Presión de vapor

T/K	$p^{\text{exp a)}$ /MPa	$p^{\text{PT}}$ /MPa
167.8	$9.10 \cdot 10^{-5}$	$1.87 \cdot 10^{-4}$
195.8	$1.38 \cdot 10^{-3}$	$2.37 \cdot 10^{-3}$
223.7	$9.79 \cdot 10^{-3}$	$1.21 \cdot 10^{-2}$
251.7	$4.23 \cdot 10^{-2}$	$4.62 \cdot 10^{-2}$
279.6	0.13	0.13
307.6	0.32	0.30
335.6	0.68	0.52
363.5	1.26	1.11

Densidades ortobáricas

T/K	$n^{\text{exp a)}$ /(mol/l)	$n^{\text{PT}}$ /(mol/l)
167.8	12.12	12.26
195.8	11.66	11.73
223.7	11.20	11.22
251.7	10.72	10.71
279.6	10.21	10.21
307.6	9.66	9.69
335.6	9.04	8.13
363.5	8.32	8.60

Densidades del vapor

T/K	$n^{\text{exp a)}$ /(mol/l)	$n^{\text{PT}}$ /(mol/l)
167.8	$6.52 \cdot 10^{-5}$	$1.24 \cdot 10^{-4}$
195.8	$8.53 \cdot 10^{-4}$	$1.45 \cdot 10^{-3}$
223.7	$5.31 \cdot 10^{-3}$	$6.59 \cdot 10^{-3}$
251.7	$2.07 \cdot 10^{-2}$	$2.26 \cdot 10^{-2}$
279.6	$5.94 \cdot 10^{-2}$	$5.95 \cdot 10^{-2}$
307.6	0.139	0.131
335.6	0.287	0.187
363.5	0.547	0.483

a) Resultados experimentales de la referencia [9]



Es interesante comparar las diferencias en las curvas de equilibrio líquido-vapor de los modelos gauche<sup>+</sup> butano y trans-butano en unidades reducidas. Esta comparación se muestra en la figura 4.3. Como se ve se obtienen dos curvas de coexistencia muy diferentes. Las densidades del líquido en equilibrio con el vapor son siempre inferiores para la forma trans que para la forma gauche<sup>+</sup>. Dos razones podrían explicar esta diferencia en el comportamiento de las formas trans y gauche:

- \* Diferencias en volumen. El volumen de la forma gauche<sup>+</sup> es ligeramente menor que el volumen de la forma trans.
- \* Diferencias en anisotropía. La forma trans es más anisótropa que la forma gauche<sup>+</sup>. Esto se deduce del hecho de que el parámetro de no esfericidad (definido por la ecuación (3.19)) es del orden de 1.20 para la forma trans y de 1.15 para la forma gauche.

Tras análisis numérico de estos dos factores, hemos comprobado que las diferencias de volumen entre las formas gauche<sup>+</sup> y trans son pequeñas y que no son capaces de explicar en absoluto por sí solas las diferencias observadas en la figura 4.3. Por el contrario, las diferencias en  $\alpha$  son importantes y modifican de manera importante el diagrama de fases. La justificación del desplazamiento de las densidades ortobáricas a valores menores en la forma trans es la siguiente:

Aproximadamente hablando y para temperaturas inferiores a  $0.8 T_c$ , la densidad ortobárica es muy próxima a la densidad a presión nula a la  $T$  considerada puesto que las isoterms en un diagrama (p,n) son muy empinadas para densidades próximas a la ortobárica. Dentro del esquema de perturbaciones la presión viene dada fundamentalmente por dos contribuciones, la del cuerpo duro del sistema de referencia y la de perturbación que se trata en campo medio. La contribución del cuerpo duro se ve fuertemente afectada a una densidad reducida dada por el valor del parámetro  $\alpha$ . La contribución de campo medio, se ve mucho más tenuemente afectada por los valores de  $\alpha$ . Un aumento de  $\alpha$  provoca que el sistema de referencia se torne mas repulsivo y por lo tanto la presión nula se obtiene a densidades menores. Esto es precisamente lo que se observa en la figura 4.3. En el siguiente capítulo intentaremos una descripción del butano tratándolo como una mezcla.

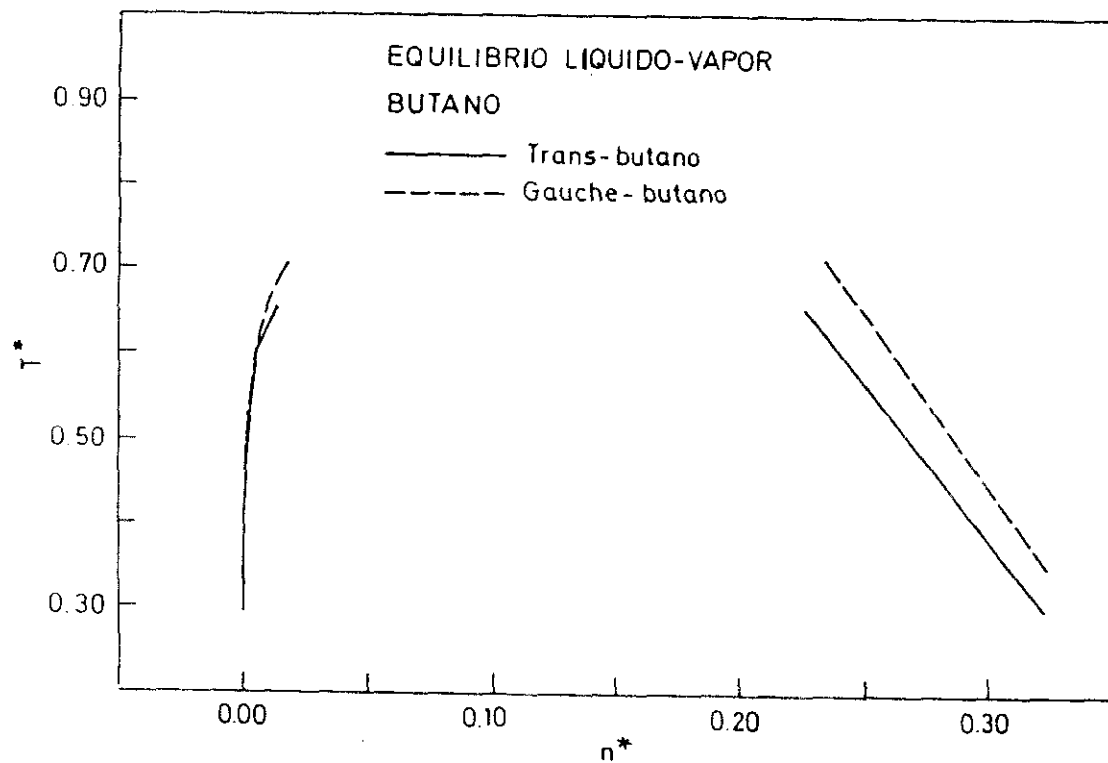


Figura 4.3

#### 4.6.8 RESULTADOS PARA EL BENCENO

En las Tablas 4.26 a 4.28 se muestran los resultados de  $B_2$ ,  $H_v$ , y del equilibrio líquido-vapor del benceno con el potencial de Kihara.

Tabla 4.26

Segundo coeficiente del virial del benceno medido experimentalmente y con los parámetros PT1 y PT2 ( ver pie de

Tabla )

T/K	$B_2^{\text{exp a)}}$ / (cm <sup>3</sup> /mol)	$B_2^{\text{PT1}}$ / (cm <sup>3</sup> /mol)	$B_2^{\text{PT2}}$ / (cm <sup>3</sup> /mol)
295	-1521	-1760	-1976
315	-1274	-1475	-164
335	-1085	-1256	-1386
355	-939	-1085	-1189
375	-822	-948	-1033
395	-727	-836	-906
415	-649	-744	-802
450	-541	-615	-659

a) Resultados experimentales de la referencia [19]

PT1  $L = 0.58$ ,  $\sigma = 2.926$  Å,  $c/k = 887.635$  K

PT2  $L = 0.68$ ,  $\sigma = 2.752$  Å,  $c/k = 944.3$  K

Tabla 4.27

Entalpia de vaporización del benceno medida experimentalmente y a partir de teoría de perturbaciones con los parámetros de la Tabla 4.26.

T/K	$H_v^{\text{exp a)}}$ / (KJ/mol)	$H_v^{\text{PT1}}$ / (KJ/mol)	$H_v^{\text{PT2}}$ / (KJ/mol)
295	34.02	31.30	31.39
315	32.89	30.52	30.64
335	31.77	29.71	29.79
355	30.64	28.86	28.92
375	29.47	27.94	27.99
395	28.25	26.95	26.95
415	26.93	25.83	25.76
435	25.49	24.62	24.47

a) Resultados experimentales de la referencia [19]

Tabla 4.28

Equilibrio líquido-vapor del benceno medido experimentalmente y determinado mediante teoría de perturbaciones con los juegos de parámetros PT1 y PT2 de la Tabla 4.26

Presión de vapor

T/K	$p^{\text{exp a)}$ /MPa	$p^{\text{PT1}}$ /MPa	$p^{\text{PT2}}$ /MPa
295	$1.10 \cdot 10^{-2}$	$1.15 \cdot 10^{-2}$	$1.28 \cdot 10^{-2}$
315	$2.63 \cdot 10^{-2}$	$2.82 \cdot 10^{-2}$	$2.72 \cdot 10^{-2}$
335	$5.57 \cdot 10^{-2}$	$5.74 \cdot 10^{-2}$	$5.94 \cdot 10^{-2}$
355	0.107	0.106	0.108
375	0.189	0.183	0.186
395	0.313	0.298	0.303
415	0.491	0.461	0.472
450	1.07	0.908	0.940

Densidades ortobaricas

T/K	$n^{\text{exp a)}$ /(mol/l)	$n^{\text{PT1}}$ /(mol/l)	$n^{\text{PT2}}$ /(mol/l)
295	11.23	11.19	11.18
315	10.95	10.92	10.91
335	10.67	10.66	10.64
355	10.39	10.40	10.37
375	10.10	10.10	10.11
395	9.79	9.87	9.84
415	9.47	9.59	9.56
450	8.87	9.11	9.07

Densidades del vapor

T/K	$n^{\text{exp a)}$ /(mol/l)	$n^{\text{PT1}}$ /(mol/l)	$n^{\text{PT2}}$ /(mol/l)
295	$4.50 \cdot 10^{-3}$	$4.73 \cdot 10^{-3}$	$5.3 \cdot 10^{-3}$
315	$1.02 \cdot 10^{-2}$	$1.09 \cdot 10^{-2}$	$1.05 \cdot 10^{-2}$
335	$2.05 \cdot 10^{-2}$	$2.12 \cdot 10^{-2}$	$2.19 \cdot 10^{-2}$
355	$3.75 \cdot 10^{-2}$	$3.75 \cdot 10^{-2}$	$3.83 \cdot 10^{-2}$
375	$6.41 \cdot 10^{-2}$	$6.33 \cdot 10^{-2}$	$6.38 \cdot 10^{-2}$
395	0.103	0.099	0.101
415	0.159	0.150	0.156
450	0.311	0.307	0.318

a) Resultados experimentales de la referencia [19]

El core molecular que hemos utilizado en los cálculos se muestra en la figura 4.1 . Esta elección del core permite una descripción aproximada de la forma de la molécula de benceno . Se asemeja a una de las estructuras resonantes de Dewar del benceno . La utilización de una varilla para cada uno de los enlaces C-C requeriría 6 varillas para la descripción de la forma molecular y la evaluación de 36 interacciones para la descripción del potencial intermolecular . El modelo que se propone en la figura 4.1 necesita solo 3 varillas para la descripción de la forma molecular y 9 interacciones para la evaluación del potencial intermolecular , lo que conlleva un importante ahorro de tiempo de ordenador .

Los valores de  $B_2$  calculados resultan inferiores a los experimentales , comportamiento este que difiere del encontrado en las sustancias previamente estudiadas. Las entalpías de vaporización son de nuevo pequeñas frente a los valores experimentales. Los resultados del equilibrio líquido-vapor son francamente satisfactorios, especialmente en lo que se refiere a las densidades ortobaricas . También en el benceno creemos que la inclusión de cuadrupolo (en este caso no axial) mejoraría la concordancia con los resultados experimentales

#### 4.7 ANÁLISIS GLOBAL DE LOS RESULTADOS DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR

En el apartado anterior para ocho sustancias distintas con diferentes geometrías hemos mostrado los resultados del segundo coeficiente del virial de la entalpía de vaporización, de las presiones de vapor, de las densidades ortobaricas y de las densidades del vapor en equilibrio con el líquido que se obtienen utilizando la teoría de perturbaciones propuesta en el capítulo 3, y utilizando el potencial de Kihara para describir la interacción par. Pretendemos ahora realizar un análisis global de la exactitud media obtenida.

Para ello definiremos una desviación media como :

$$\Delta = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|X_{\text{calculado}}^i - X_{\text{experimental}}^i|}{X_{\text{experimental}}^i} \quad (4.14)$$

En la Tabla 4.29 se recogen los valores obtenidos para  $\Delta$  de las diferentes magnitudes calculadas y para las diferentes sustancias analizadas. Se muestran las desviaciones medias incluyendo y sin incluir los resultados de los conformeros del butano. Para una discusión general nos centraremos en los valores medios obtenidos excluyendo los conformeros del butano puesto que el butano es después de todo una mezcla de conformeros y no existen valores experimentales del equilibrio líquido-vapor de los conformeros aislados puros.

Los resultados de la Tabla 4.29 pueden considerarse como satisfactorios. Las densidades ortobaricas se describen con errores cercanos al 0.5%. Los resultados de las presiones de vapor o de entalpías de vaporización resultan inferiores, siendo su error medio de un 5%. El segundo coeficiente del virial muestra una desviación mayor que se sitúa alrededor de un 5%. Esto se debe sin duda a la imposibilidad de una descripción simultánea de la fase líquida y gaseosa mediante la utilización de potenciales pares efectivos. En definitiva hemos logrado una buena descripción del equilibrio líquido-vapor de un amplio grupo de sustancias no polares, utilizando la teoría de perturbaciones que presentamos en el capítulo 3. Los errores cometidos por este tratamiento son comparables a los que se obtienen mediante ecuaciones de estado cúbicas empíricas. Así por ejemplo, la ecuación de

Tabla 4.29					
Valores de $\Delta$ (ver ec. (4.14)) del segundo coeficiente del virial $B_2$ , la entalpía de vaporización $H_V$ , el logaritmo natural de la presión de vapor $\ln(p_V)$ , y de la densidad ortobarica $n$ .					
	$B_2/(\text{cm}^3/\text{mol})$	$H_V/(\text{KJ/mol})$	$\ln(p_V/\text{MPa})$	$n/(\text{mol/l})$	$\Delta T/\text{K}$
Propano	4.0	5.5	7.7	1.0	225
Etano	6.5	4.4	6.1	0.7	150
Ozono	.	.	.	0.3	90
Ciclopropano	11.0	1.3	3.8	1.1	140
Isobutano	7.8	5.3	5.6	0.5	175
Gauche <sup>+</sup> -butano <sup>a)</sup>	10.1	7.8	13.7	1.6	187
Trans-butano <sup>a)</sup>	2.6	8.9	14.1	0.8	187
Benceno	15	5.6	2.8	0.7	155
2-Butino	1.1	8.9	6.2	0.2	150
valor medio <sup>b)</sup>	7.3	6.0	6.7	0.8	162
Valor medio <sup>c)</sup>	7.6	5.2	4.4	0.6	155

a) Los datos experimentales se refieren no al conformero puro sino al butano puro.

b) Valor medio cuando se incluyen los resultados de los conformeros Gauche<sup>+</sup>-butano y Trans-butano

c) Valor medio sin incluir los resultados de los conformeros Gauche<sup>+</sup>-butano y Trans-butano

Peng-Robinson<sup>20</sup> provoca un error típico del orden del 2% en las presiones de vapor y del 8% en las densidades ortobaricas<sup>21</sup>. La exactitud media de la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong<sup>22</sup> es del orden del 2% para presiones de vapor y del 15% para las densidades ortobaricas<sup>21</sup>. A la luz de estos valores, los resultados obtenidos en este capítulo, resumidos en la Tabla 4.29 pueden considerarse como altamente satisfactorios.

Para ilustrar graficamente los buenos resultados obtenidos en la determinación del equilibrio liquido-vapor, mostramos en la figura 4.4 las densidades del liquido y del vapor en equilibrio obtenidas para el propano, etano, isobutano y benceno en este capítulo. Esta figura resume de un modo visual algunos de los resultados de las Tablas del apartado 4.6.

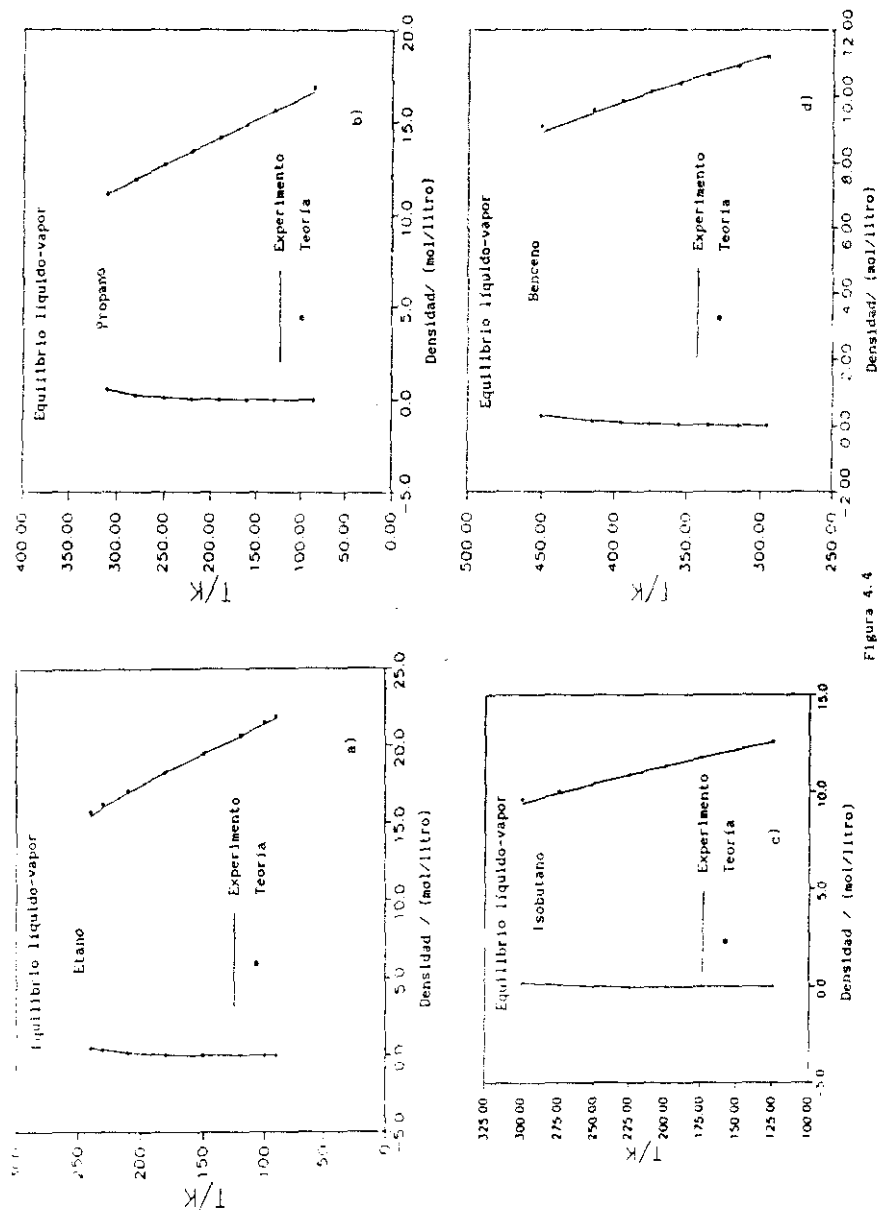


Figura 4.4



#### 4.8 RESULTADOS TERMODINAMICOS

Para todas las sustancias de la Tabla 4.1 , y en las isotermas en las que se ha determinado el equilibrio liquido-vapor hemos calculado las magnitudes residuales fundamentales a lo largo de la rama líquida , esto es  $U^{res}$  ,  $H^{res}$  ,  $A^{res}$  ,  $S^{res}$  ,  $G^{res}$  , además de la ecuación de estado .

En la figura 4.5 mostramos la ecuación de estado para el etano, propano y benceno obtenida mediante teoría de perturbaciones junto a su valor experimental . Para el etano se utilizaron los juegos de parámetros  $PT_1$  y  $PI_2$  de la Tabla 4.6 . Para el propano se ha utilizado el juego de parámetros  $PT_1$  de la Tabla 4.2 y finalmente para el benceno se utilizaron los juegos de parámetros  $PT_1$  y  $PI_2$  de la Tabla 4.26. Observamos en la figura 4.5 que a una temperatura y densidad dada la presión obtenida mediante el tratamiento teórico resulta por lo general inferior al valor experimental . Con todo , los resultados son altamente satisfactorios hasta presiones de 80 MPa. Otro resultado importante es que la calidad de la ecuación de estado no depende de la geometría molecular , puesto que como vemos las desviaciones entre valores teóricos y experimentales son muy similares para estas tres sustancias.

A continuación mostraremos el valor de algunas magnitudes termodinámicas residuales obtenidas en el tratamiento teórico del propano junto al valor experimental estimado. La estimación de los valores experimentales de las magnitudes residuales se ha realizado mediante integración numérica de las ecuaciones (4.4) a (4.8) y una ecuación empírica de estado<sup>9</sup> . Centraremos nuestro estudio en dos isotermas ,  $T=224.11$  K y  $T=323.78$  K. En la figura 4.6 se muestra la energía libre de Helmholtz residual a estas dos temperaturas junto a su valor experimental. En la figura 4.7 mostramos los resultados para la entropía residual . En la figura 4.8 mostramos el valor de la energía interna residual y por último en la figura 4.9 el valor de la entalpía residual . Todos los resultados teóricos han sido obtenidos utilizando el juego de parámetros  $PT_1$  de la Tabla 4.2 .

La energía libre de Helmholtz se describe correctamente, especialmente a la temperatura inferior . A la temperatura superior los valores calculados resultan demasiado negativos . Los resultados para la entropía son menos satisfactorios , y como se ilustra en la figura 4.7 los valores calculados resultan sistemáticamente mayores a los

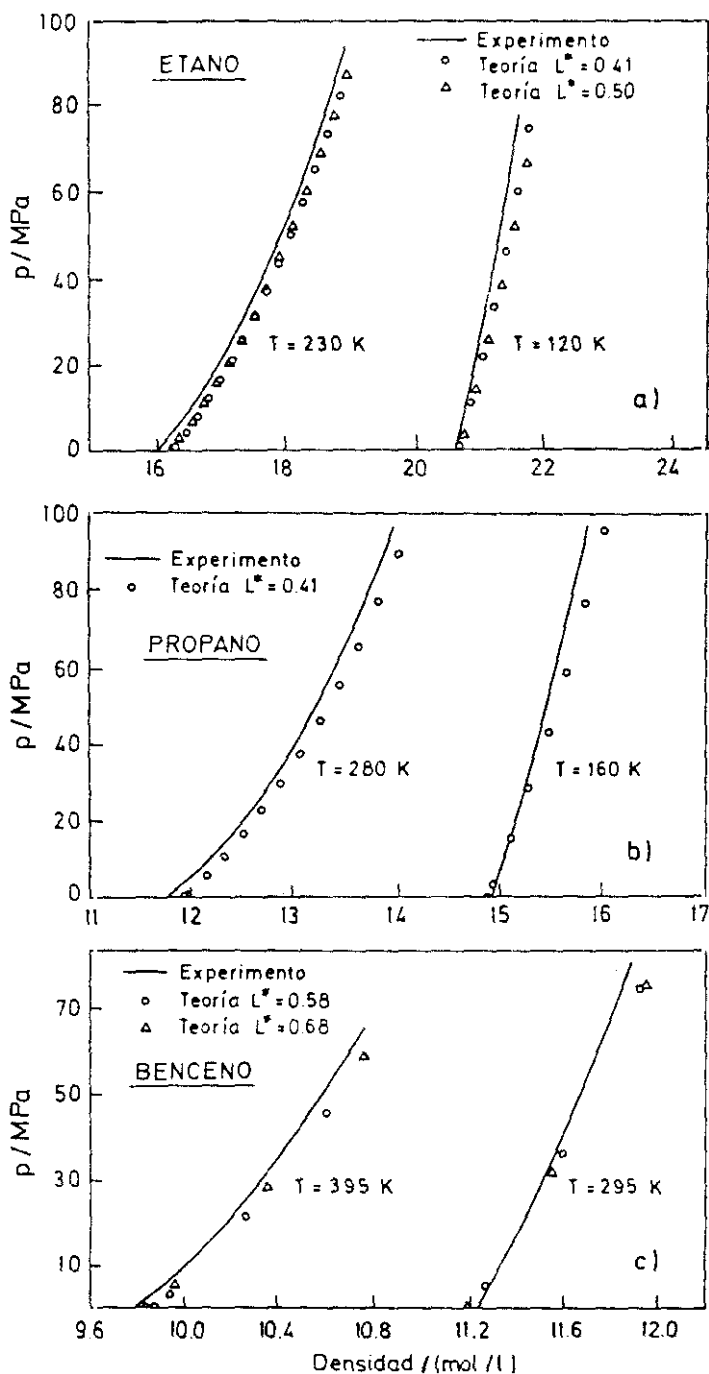


Figura 4.5

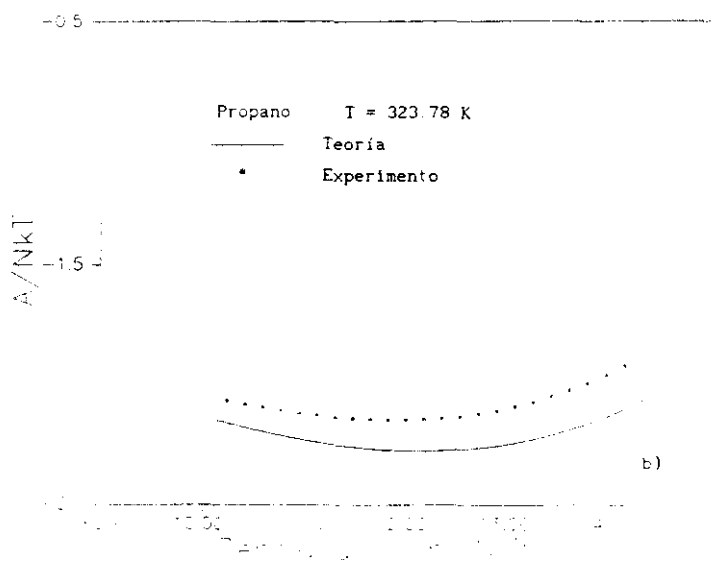
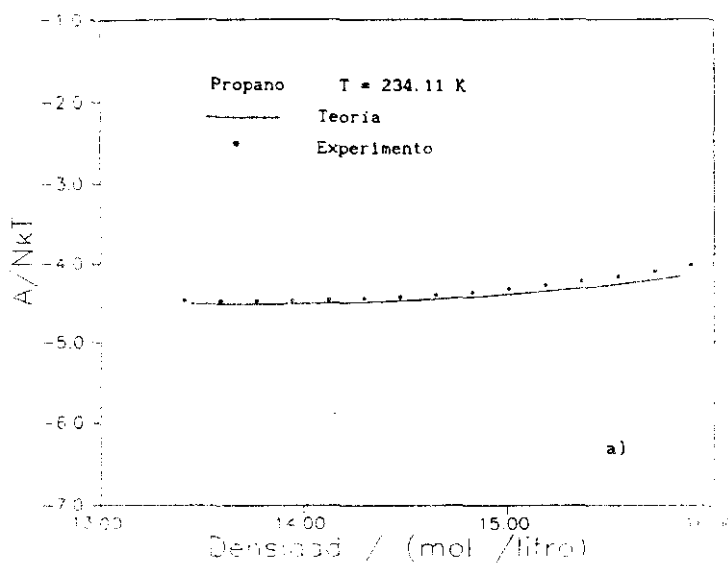


Figura 4.6

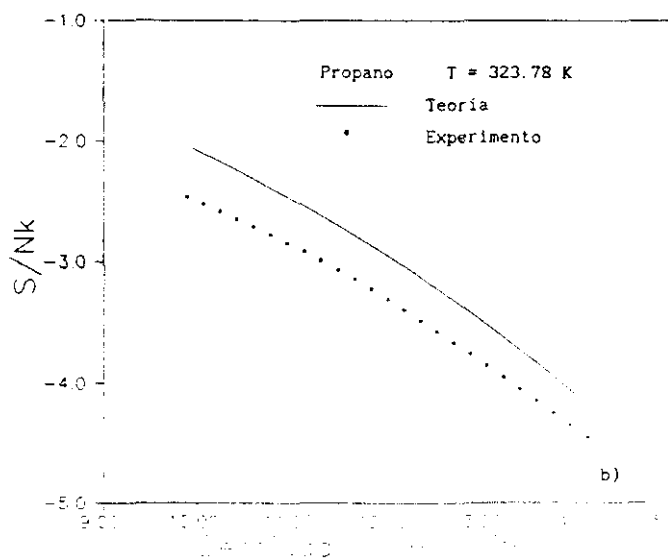
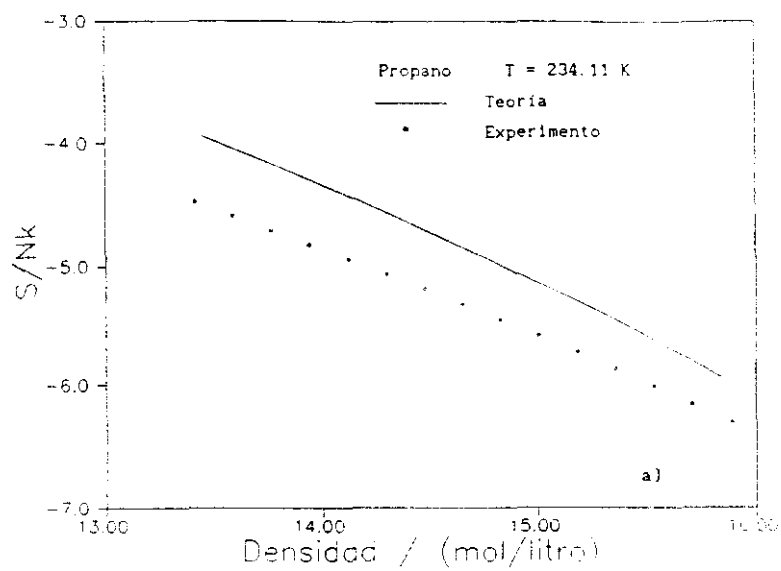


Figura 4.7

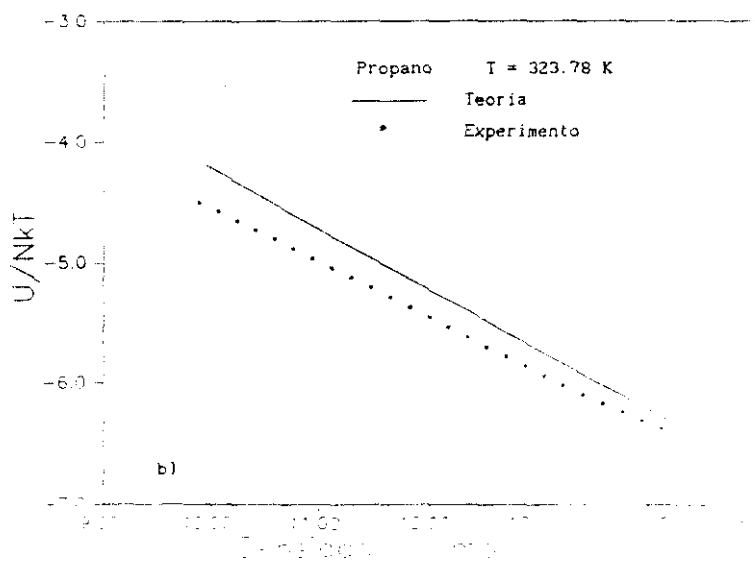
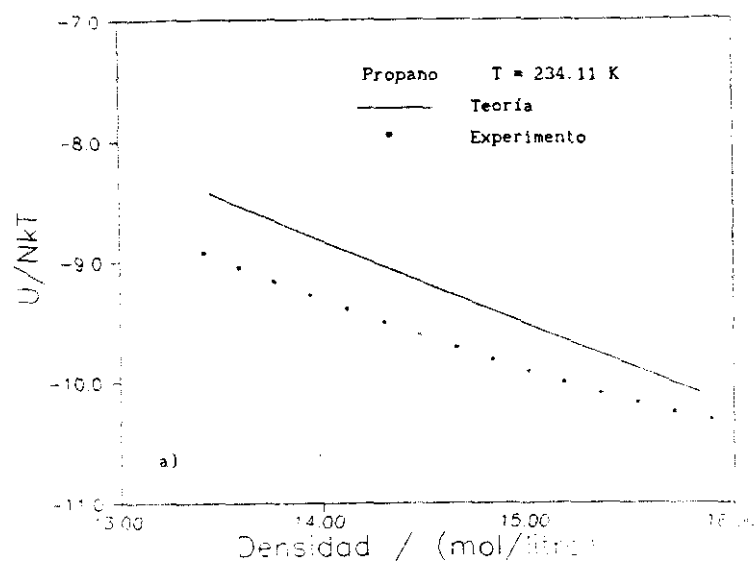


Figura 4.8

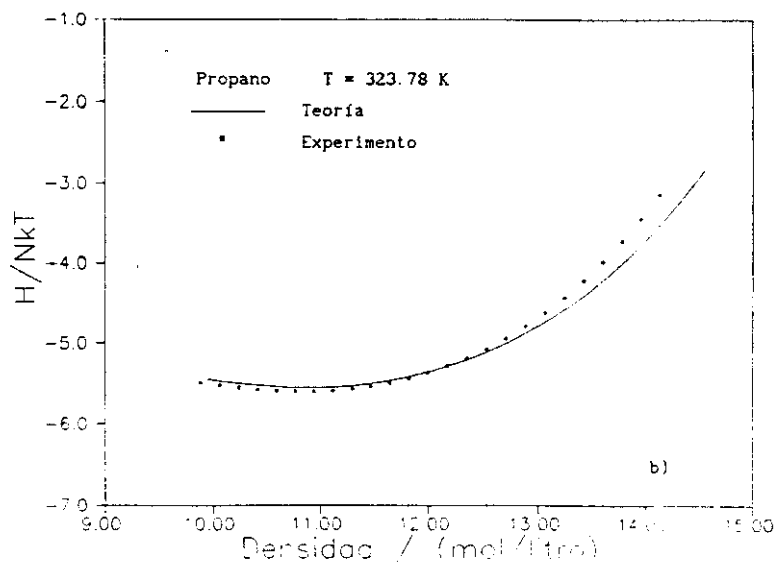
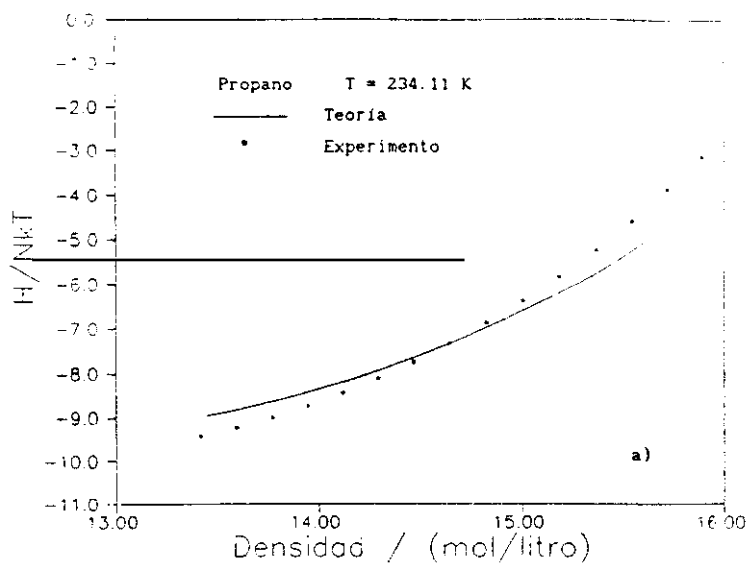


Figura 4.9

experimentales. Lo mismo sucede con la energía interna , como se ilustra en la figura 4.8 . Los resultados para la entalpía ,son sin embargo, bastante buenos. La explicación de esto reside en una cancelación fortuita de errores . En la figura 4.5 mostramos como la presión calculada para el propano resulta inferior a la experimental . Por otra parte en la figura 4.6 se muestra como la energía interna calculada es superior a la experimental . Como la entalpía a una densidad dada procede de la suma de la energía interna y de otro término que depende de la presión , los errores en ambos sumandos son de signo contrario y se cancelan parcialmente . Parece así pues que los resultados teóricos para la energía libre y entalpía resultan superiores a los obtenidos para la energía interna y entropía . Resulta a pesar de todo difícil encontrar una explicación coherente de todos estos hechos puesto que es difícil separar las deficiencias en la descripción del propano debidas a la utilización del potencial de Kihara y las debidas a las aproximaciones contenidas en la teoría.

# REFERENCIAS

- [1] P. Padilla y S. Lago, *Fluid Phase Equil.*, **48**, 53, (1989)
- [2] J. Fischer, R. Lustig, H. Breitenfelder-Manske y W. Lemming, *Molec. Phys.*, **52**, 485, (1984)
- [3] R. Lustig, *Molec. Phys.*, **59**, 173, (1986)
- [4] T. R. Strohbridge, *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Tech. Note*, 129A, (1963)
- [5] M. Benedict, G. B. Webb y L. C. Rubin, *J. Chem. Phys.*, **8**, 334, (1940)
- [6] R. S. Rowlinson, F. L. Swinton, " *Liquids and liquids mixtures* " , tercera edición , Ed. Butterworth, Londres, (1982)
- [7] C. Vega y S. Lago, *J. Chem. Phys.*, **93**, 8171, (1990)
- [8] C. Vega y S. Lago, *J. Chem. Phys.*, **94**, 310, (1991)
- [9] B. A. Younglove y J. F. Ely , *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **16**, 577, (1987)
- [10] I. M. Klotz y R. M. Rosenberg, " *Termodinámica Química* " , Ed. AC, Madrid, (1977)
- [11] J. H. Dymond , J. A. Cholinski , A. Szafranski y D. Wyrzykowska-Stankiewicz, *Fluid Phase Equil.*, **27**, 1, (1986)
- [12] V. G. Baonza, M. Cáceres y J. Nuñez, *J. Phys. Chem.*, (enviado), (1991)
- [13] R. R. Dreisbach, *Advances in Chemistry Series* , número 22, Washington D. C., (1959)
- [14] " *Handbook of Chemistry and Physics* " , editado por Robert C. Weast, Ed. CRC Press, Boca Ratón, (1986)
- [15] J. H. Dymond y E. B. Smith, " *The virial coefficients of pure gases and mixtures* " , Clarendon Press, Oxford, (1980)
- [16] A. V. Grosse y C. B. Linn, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 751, (1939)
- [17] R. A. Ruehrwein y I. M. Powell, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1063, (1946)
- [18] D. C. K. Lin, I. H. Silberberg y J. J. McKetta, *J. Chem. Engng. Data*, **15**, 483,
- [19] H. Kratzke, R. Niepmann, E. Spillner y F. Kohler, *Fluid Phase Equil.*, **16**, 287 , (1984)
- [20] D. Y. Peng y D. B. Robinson, *Ind Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 59, (1976)
- [21] M. A. Trebble y P. R. Bishnoi , *Fluid Phase Equil.* , **29**, 465, (1986)
- [22] G. Soave, *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197, (1972)



## CAPITULO 5

### MEZCLAS

#### 5.1 INTRODUCCION

En los capítulos anteriores hemos mostrado la efectividad del potencial de Kihara como potencial par efectivo , hemos desarrollado una teoría de perturbaciones y la hemos aplicado a diferentes modelos mostrando sus virtudes y defectos y por ultimo hemos demostrado como con esta teoría y modelando la interacción par con el potencial de Kihara se consigue una buena descripción del equilibrio líquido-vapor de diversas sustancias reales .

Aunque todo esto es ya de por si satisfactorio , la extensión de estas ideas a mezclas , constituye no sólo un reto teórico , sino además una necesidad práctica importante . Esto es debido a que es fundamentalmente en mezclas donde fracasan todos los intentos empíricos o semi-empíricos de obtención de propiedades termodinámicas. Es sin duda en mezclas donde los tratamientos teóricos firmemente asentados en la Mecánica Estadística resultarán mas útiles ,no solo para comprender los resultados de las medidas experimentales sino también para la realización de predicciones de éstas. En esta sección vamos a extender la teoría que se presentó en el Capítulo 3 a mezclas , presentaremos resultados para diez mezclas binarias y realizaremos un intento de estudio del butano tratándolo como una mezcla de isómeros trans y gauche .

#### 5.2 EXTENSION DE LA TEORIA A MEZCLAS

La extensión que vamos a realizar de la teoría de perturbaciones que presentamos en el capítulo 3 a mezclas es similar a la realizada por

Fischer y Lago<sup>1</sup> para el potencial site-site. En esta memoria la extendemos para mezclas de moléculas que interactúan según un potencial de Kihara. Desarrollaremos la teoría para un sistema binario aunque la extensión a sistemas multicomponentes es trivial.

Sea un sistema de  $N$  partículas, constituido por  $N_A$  moléculas de la especie A y  $N_B$  moléculas de la especie B. El potencial de interacción entre una molécula tipo  $\gamma$ , donde  $\gamma=A,B$  y una molécula tipo  $\lambda$  donde  $\lambda=A,B$  viene dado por  $u^{\gamma\lambda}(1,2)$ . Supondremos interacciones par aditivas para la descripción de la energía potencial intermolecular del sistema y denotaremos con letras griegas los símbolos que representan especies químicas.

El potencial  $u^{\gamma\lambda}(1,2)$  se puede dividir en un potencial de referencia  $u_0^{\gamma\lambda}(1,2)$  y uno de perturbación  $u_1^{\gamma\lambda}(1,2)$  de acuerdo al criterio establecido por Mo and Gubbins<sup>2</sup> y que hemos denominado WCA generalizado puesto que contiene todas las fuerzas repulsivas según :

$$u_0^{\gamma\lambda}(1,2) = u^{\gamma\lambda}(r_{12}, \omega_1, \omega_2) - u_{\min}^{\gamma\lambda}(\omega_1, \omega_2) \quad r_{12} < r_{12\min}^{\gamma\lambda}(\omega_1, \omega_2) \quad (5.1)$$

$$u_0^{\gamma\lambda}(1,2) = 0 \quad r_{12} > r_{12\min}^{\gamma\lambda}(\omega_1, \omega_2) \quad (5.2)$$

$$u_1^{\gamma\lambda}(1,2) = u_{\min}^{\gamma\lambda}(\omega_1, \omega_2) \quad r_{12} < r_{12\min}^{\gamma\lambda}(\omega_1, \omega_2) \quad (5.3)$$

$$u_1^{\gamma\lambda}(1,2) = u^{\gamma\lambda}(r_{12}, \omega_1, \omega_2) \quad r_{12} > r_{12\min}^{\gamma\lambda}(\omega_1, \omega_2) \quad (5.4)$$

donde  $r_{12\min}^{\gamma\lambda}(\omega_1, \omega_2)$  es el valor de  $r_{12}$  en el que aparece un mínimo en el potencial para la orientación  $(\omega_1, \omega_2)$  entre una molécula tipo  $\gamma$  y una molécula tipo  $\lambda$ .  $u_{\min}^{\gamma\lambda}(\omega_1, \omega_2)$  es el valor del potencial en ese mínimo. La energía libre de Helmholtz residual del sistema  $A^{\text{res}}$  que interacciona según  $u^{\gamma\lambda}(1,2)$  puede desarrollarse en serie en torno al sistema que interacciona según  $u_0^{\gamma\lambda}(1,2)$  cuya energía libre residual es  $A_0^{\text{res}}$  para dar:

$$\frac{A^{\text{res}}}{NkT} = \frac{A_0^{\text{res}}}{NkT} + \frac{A_1}{NkT} + \dots \quad (5.5)$$

El término de perturbaciones de primer orden viene dado por :

$$A_1/N = n/2 \sum_{\gamma} \sum_{\lambda} x_{\gamma} x_{\lambda} \int u_1^{\gamma\lambda}(r_{12}, \omega_1, \omega_2) u_0^{\gamma\lambda}(r_{12}, \omega_1, \omega_2) dr_{12} d\omega_1 d\omega_2 \quad (5.6)$$

Necesitamos ahora conocer  $A_0^{res}$ , y la estructura del sistema de referencia dada por las funciones de correlación par  $g_0^{\gamma\lambda}(1,2)$  que nos permita la evaluación del término  $A_1$ . De modo análogo al explicado en el capítulo 3 realizamos ahora las siguientes aproximaciones :

1) Para obtener  $A_0^{res}$ , utilizaremos un desarrollo BLIP (ver capítulo 1) de una mezclas de moléculas duras que interacciona según  $u_H^{\gamma\lambda}(1,2)$  alrededor de la mezcla del sistema de referencia  $u_0^{\gamma\lambda}(1,2)$ . Este desarrollo BLIP viene dado hasta primer orden :

$$A_H^{res} = A_0^{res} - n/2 \sum_{\gamma} \sum_{\lambda} x_{\gamma} x_{\lambda} B_{\gamma\lambda} \quad (5.7)$$

$$B_{\gamma\lambda} = \int ( \exp(-\beta u_H^{\gamma\lambda}) - \exp(-\beta u_0^{\gamma\lambda}) ) y_0^{\gamma\lambda}(r_{12}, \omega_1, \omega_2) dr_{12} d\omega_1 d\omega_2 \quad (5.8)$$

En este desarrollo BLIP mantendremos constante la geometría del modelo (distancia entre sites en el modelo site-site o longitud de las varillas en el modelo de Kihara). El diámetro del cuerpo duro equivalente de la molécula A  $d_{AA}$  y el diámetro del cuerpo duro equivalente de la molécula B  $d_{BB}$  se obtendrán a cada densidad y temperatura, anulando las integrales  $B_{AA}$  y  $B_{BB}$  respectivamente según :

$$\int ( \exp(-\beta u_H^{AA}(d_{AA})) - \exp(-\beta u_0^{AA}) ) y_0^{AA}(r_{12}, \omega_1, \omega_2) dr_{12} d\omega_1 d\omega_2 = 0 \quad (5.9)$$

$$\int ( \exp(-\beta u_H^{BB}(d_{BB})) - \exp(-\beta u_0^{BB}) ) y_0^{BB}(r_{12}, \omega_1, \omega_2) dr_{12} d\omega_1 d\omega_2 = 0 \quad (5.10)$$

El diámetro duro de la interacción cruzada A-B  $d_{AB}$  se obtendrá suponiendo que los diámetros duros son aditivos :

$$d_{AB} = (d_{AA} + d_{BB})/2 \quad (5.11)$$

De este modo podemos escribir  $A_0^{res}$  hasta primer orden del desarrollo BLIP como :

$$A_0^{res} = A_H^{res} + n x_A x_B B_{AB}(d_{AB}) \quad (5.12)$$

2)  $A_H^{res}$  puede hallarse si se conoce la ecuación de estado de la mezcla equivalente de cuerpos duros :

$$A_H^{\text{res}}/(NkT) = \int_0^n (Z_H - 1) / n' \, dn' \quad (5.13)$$

Necesitamos por lo tanto la ecuación de estado del sistema duro. Existen ahora dos posibilidades :

2A) Utilizar alguna de las ecuaciones de estado (EOS) propuestas para mezclas de cuerpos convexos duros.

Estas ecuaciones pueden escribirse de un modo general como:

$$Z_H = \frac{pV}{NkT} = \frac{(1 + k_1 \eta + k_2 \eta^2 + k_3 \eta^3)}{(1 - \eta)^3} \quad (5.14)$$

$$\eta = n \sum_{\lambda} x_{\lambda} V_{H,\lambda} \quad (5.15)$$

Los coeficientes  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  para la ecuación ISPT (improved scaled particle theory), de Nezbeda y de Boublik se muestran en la tabla 5.1. (ver referencia [3]) donde  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  vienen definidos por :

$$\alpha_1 = \left( \sum_{\lambda} x_{\lambda} R_{H,\lambda} \right) \left( \sum_{\lambda} x_{\lambda} S_{H,\lambda} \right) / \left( 3 \sum_{\lambda} x_{\lambda} V_{H,\lambda} \right) \quad (5.16)$$

$$\alpha_2 = \left( \sum_{\lambda} x_{\lambda} R_{H,\lambda}^2 \right) \left( \sum_{\lambda} x_{\lambda} S_{H,\lambda} \right)^2 / \left( 9 \left( \sum_{\lambda} x_{\lambda} V_{H,\lambda} \right)^2 \right) \quad (5.17)$$

donde  $R_{H,\lambda}$ ,  $S_{H,\lambda}$  y  $V_{H,\lambda}$  son el radio medio de curvatura, la superficie y el volumen del cuerpo duro  $\lambda$  respectivamente.

Tabla 5.1			
Valores de los parámetros $k_1, k_2$ y $k_3$ de la Eq. (5.14) para tres ecuaciones de estado diferentes de cuerpos convexos.			
EOS	$k_1$	$k_2$	$k_3$
ISPT <sup>3</sup>	$(3\alpha_1 - 2)$	$(3\alpha_2 - 3\alpha_1 + 1)$	$-\alpha_2$
Nezbeda <sup>3</sup>	$(3\alpha_1 - 2)$	$(\alpha_2 + \alpha_1 - 1)$	$(4\alpha_1 - 5\alpha_2)$
Boublik <sup>3</sup>	$(3\alpha_1 - 2)$	$(3\alpha_2 - 3\alpha_1 + 1)$	$(5\alpha_1 - 6\alpha_2)$

Sustituyendo la ecuación (5.14) en la (5.13) se obtiene de nuevo la expresión dada por las ecuaciones (3.15)-(3.18) para  $A_H^{res}$ , solo que ahora los parámetros  $k_1$ ,  $k_2$  y  $k_3$  son los de la Tabla (5.1) con  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  dados por las ecuaciones (5.16) y (5.17).

El radio medio de curvatura  $R_H$  está definido para un cuerpo convexo. Para cuerpos no convexos tomaremos  $R_H$  de un cuerpo convexo de forma similar.

- 2.B. *Obtener la ecuación de estado de la mezcla de cuerpos duros a partir de una ecuación de estado de un cuerpo duro puro equivalente (Teoría de un fluido de Van der Waals).*

En este caso suponemos que conocemos  $\alpha_A \cdot V_{H,A}$  y  $\alpha_B \cdot V_{H,B}$  y queremos utilizar una EOS de un fluido convexo puro (ver ec.3.12 y Tabla 3.1) que viene caracterizado por  $\alpha$  y  $\eta$ . Siguiendo el tratamiento de Boublik<sup>4,5</sup> obtenemos en este caso:

$$\alpha = \frac{\sum_{\gamma} \sum_{\lambda} x_{\gamma} x_{\lambda} E_{\gamma\lambda}}{\sum_{\lambda} x_{\lambda} V_{H,\lambda}} \quad (5.18)$$

$$E_{\gamma\lambda} = 0.5 \{ (\alpha_{\gamma} V_{H,\gamma})^{1/3} (\alpha_{\lambda} V_{H,\lambda})^{2/3} + (\alpha_{\lambda} V_{H,\lambda})^{1/3} (\alpha_{\gamma} V_{H,\gamma})^{2/3} \} \quad (5.19)$$

$$\eta = \alpha \sum_{\lambda} x_{\lambda} V_{H,\lambda} \quad (5.20)$$

El término  $\alpha^2$  de la Tabla 3.1 puede obtenerse de dos modos diferentes:

$$\alpha^2 = \alpha^2 \quad (5.21)$$

$$\alpha^2 = \left[ \sum_{\lambda} x_{\lambda} (\alpha_{\lambda} V_{H,\lambda})^{2/3} \right]^3 / \left( \sum_{\lambda} x_{\lambda} V_{H,\lambda} \right)^2 \quad (5.22)$$

Si el cuerpo no es convexo definiremos  $\alpha_{\lambda}$  de modo análogo a como hicimos en el capítulo 3 (ec.(3.19)):

$$(1 + 3 \alpha_{\lambda}) = B_{2H,\lambda} / V_{H,\lambda} \quad (5.23)$$

donde  $B_{2H,\lambda}$  es el segundo coeficiente del virial del cuerpo duro  $\lambda$  ( $\lambda=A,B$ )

3) Para determinar la estructura del sistema de referencia utilizaremos del mismo modo que hicimos en el capítulo 3 la teoría RAM (ver apartado 1.4.3.2) de orden cero para la función de correlación indirecta. El sistema RAM de referencia se define a través de  $\phi_{RAM}^{\lambda}(r_{12})$  como :

$$\exp(-\beta \phi_{RAM}^{\lambda}(r_{12})) = \langle \exp(-\beta u_0^{\lambda}(r_{12}, \omega_1, \omega_2)) \rangle_g \quad (5.24)$$

La aproximación de orden cero de la función de correlación indirecta viene dada por :

$$y_0^{\lambda}(r_{12}, \omega_1, \omega_2) = y_{RAM}^{\lambda}(r_{12}) \quad (5.25)$$

donde  $y_{RAM}^{\lambda}(r_{12})$  es la función de correlación indirecta del sistema que interacciona según  $\phi_{RAM}^{\lambda}(r_{12})$ . Con la aproximación de la ecuación (5.25),  $g_0^{\lambda}(r_{12}, \omega_1, \omega_2)$  puede obtenerse como :

$$g_0^{\lambda}(r_{12}, \omega_1, \omega_2) = \exp(-\beta u_0^{\lambda}(r_{12}, \omega_1, \omega_2)) y_{RAM}^{\lambda}(r_{12}) \quad (5.26)$$

4) La estructura del sistema  $\phi_{RAM}^{\lambda}(r_{12})$ , se obtiene mediante resolución de la ecuación OZ, con la relación de cierre PY. La ecuación OZ se escribe para mezclas de moléculas esféricas :

$$h^{\lambda\lambda}(r_{12}) = c^{\lambda\lambda}(r_{12}) + n \sum_{\mu} x_{\mu} \int c^{\lambda\mu}(r_{13}) h^{\lambda\mu}(r_{23}) dr_3 \quad (5.27)$$

5) El término  $A_1$  puede obtenerse sustituyendo  $g_0^{\lambda\lambda}(1,2)$  de la ec. (5.26) en la ecuación (5.6). El resultado final para  $A_1$  es entonces :

$$A_1/N = 2 n \pi \sum_{\lambda} x_{\lambda} \int_0^{\infty} \langle u_1^{\lambda} \exp(-\beta u_0^{\lambda}) \rangle_g y_{RAM}^{\lambda}(r_{12}) r_{12}^2 dr_{12} \quad (5.28)$$

Las ecuaciones (5.1) a (5.28) constituyen la teoría de perturbaciones que utilizaremos para mezclas. Este esquema es válido para cualquier forma del potencial intermolecular aunque en lo que sigue lo aplicaremos a mezclas que interaccionan según un potencial de Kihara :

$$u^{\lambda}(\rho^{\lambda}) = 4 \epsilon^{\lambda} \left[ (\sigma^{\lambda}/\rho^{\lambda})^{12} - (\sigma^{\lambda}/\rho^{\lambda})^6 \right] \quad (5.29)$$

$$\rho^{\lambda} = \text{Mínima distancia entre el core de la molécula 1 (tipo } \gamma \text{) y la molécula 2 ( tipo } \lambda \text{).} \quad (5.30)$$

La división WCA generalizada (ecs (5.1)-(5.4)) puede aplicarse con facilidad al potencial de Kihara (ecs. (5.29)-(5.30)) obteniéndose ecuaciones análogas a las mostradas en el capítulo 3 (ecs. (3.34)-(3.37)).

En el estudio de mezclas, resulta de especial interés el cálculo de magnitudes de exceso y de magnitudes de mezcla. Se define una magnitud de exceso  $Y^E$  y una magnitud de mezcla  $Y^M$  en una mezcla binaria como<sup>6</sup>:

$$Y^M(x_A, x_B, T, p) = Y(x_A, x_B, T, p) - x_A Y(1, 0, T, p) - x_B Y(0, 1, T, p) \quad (5.31)$$

$$Y^E(x_A, x_B, T, p) = Y^M(x_A, x_B, T, p) - Y^{M, \text{ideal}}(x_A, x_B, T, p) \quad (5.32)$$

donde  $Y(x_A, x_B, T, p)$  es el valor de la propiedad  $Y$  en la mezcla a la temperatura  $T$ , presión  $p$  y composición  $x_A, x_B$ .  $Y^{M, \text{ideal}}(x_A, x_B, T, p)$  es la magnitud de mezcla en una mezcla ideal.  $Y^{M, \text{ideal}}$  puede calcularse fácilmente mediante relaciones termodinámicas sabiendo que el potencial químico de la especie  $\lambda$ ,  $\mu_\lambda$ , viene dado en una mezcla ideal por:

$$\mu_\lambda^{\text{mez, ideal}}(T, p) = \mu_\lambda^{\text{puro}}(T, p) + k T \ln(x_\lambda) \quad (5.33)$$

A menudo se determinan las propiedades de exceso del líquido de una mezcla binaria en equilibrio con su vapor. En muchas ocasiones las presiones de vapor son pequeñas a esa temperatura en todo el intervalo de composiciones. Entonces las propiedades de exceso a lo largo de la curva de equilibrio líquido vapor pueden identificarse con las propiedades de exceso a presión nula. A presión nula  $A^{\text{ex}}$  coincide con  $G^{\text{ex}}$  y  $U^{\text{ex}}$  coincide con  $H^{\text{ex}}$ . Partiendo de la ec. (5.33) es fácil demostrar entonces que:

$$\begin{aligned} V^E(x_A, x_B, T, p=0) &= V(x_A, x_B, T, p=0) - x_A V(1, 0, T, p=0) \\ &\quad - x_B V(0, 1, T, p=0) \end{aligned} \quad (5.34)$$

$$\begin{aligned} H^E(x_A, x_B, T, p=0) &= U^{\text{res}}(x_A, x_B, T, p=0) - x_A U^{\text{res}}(1, 0, T, p=0) \\ &\quad - x_B U^{\text{res}}(0, 1, T, p=0) \end{aligned} \quad (5.35)$$

$$G^E(x_A, x_B, T, p=0) = A^{res}(x_A, x_B, T, p=0) - x_A A^{res}(1, 0, T, p=0) - x_B A^{res}(0, 1, T, p=0) + \ln(n(x_A, x_B, T, p=0)) - x_A \ln(n(1, 0, T, p=0)) - x_B \ln(n(0, 1, T, p=0)) \quad (5.36)$$

Los detalles numéricos de cálculo son muy similares a los ya explicados en el apartado 3.3 del capítulo 3. Se utiliza de nuevo el método de Conroy<sup>7</sup> con 4822 orientaciones para la obtención de los promedios angulares y el método de Labik y Malihevsky<sup>8</sup> (ver el Apéndice C) para la resolución de la ecuación de OZ de la mezcla esférica RAM. Se utilizó siempre teoría de perturbaciones de primer orden y la relación de cierre PY para la resolución de la OZ del sistema RAM. El algoritmo de cálculo de mínimas distancias que se detalla en el Apéndice B para varillas de diferente longitud ( puesto que estamos tratando ahora con mezclas ) resulta unas 4 veces más eficiente que el previamente propuesto por Lago y Vega<sup>9</sup>. El tiempo global de cálculo se multiplica aproximadamente por tres con respecto a sustancias puras debido principalmente a que ahora es necesario calcular tres tipos diferentes de promedios orientacionales. Así por ejemplo la obtención de las magnitudes termodinámicas para una mezcla binaria a una temperatura dada , para 5 composiciones y 50 densidades por composición conllevaría unas 24 horas de cálculo en un ordenador IBM PS/2 30-041 . El programa ALBAMIX con el que han obtenido todas las magnitudes que se presentarán en este capítulo consta de 2800 sentencias y su estructura es similar a la mostrada en la Tabla 3.2 para el programa ALBA .

### 5.3 REGLAS DE COMBINACION DE LORENTZ-BERTHELOT Y DE KOHLER

El estudio de las mezclas precisa el conocimiento del potencial intermolecular no solo de los componentes puros  $u^{AA}(1,2)$  ,  $u^{BB}(1,2)$  sino también de la interacción cruzada  $u^{AB}(1,2)$ . El conocimiento de potenciales intermoleculares es por supuesto un problema mecano-cuántico como ya señalamos en el apartado 1.5.1 . Las reglas de combinación son reglas empíricas para determinar el potencial  $u^{AB}(1,2)$  conocidos  $u^{AA}(1,2)$  y  $u^{BB}(1,2)$  . Habitualmente la forma funcional del potencial que se utiliza para las sustancias puras se utiliza también para describir la interacción cruzada. Las reglas de combinación proporcionan entonces



criterios para determinar los parámetros de interacción en la interacción cruzada A-B conocidos los parámetros de interacción de las interacciones A-A y B-B. En nuestro caso utilizaremos el potencial de Kihara para describir la interacción en las interacciones de los fluidos A y B puros y por lo tanto la utilizaremos también para describir la interacción cruzada A-B. Como puede verse en la ecuación (5.29) necesitamos determinar por tanto el parámetro energético  $\epsilon^{AB}$  y el parámetro de tamaño de la interacción cruzada  $\sigma^{AB}$  a partir de los parámetros de las sustancias puras. Describiremos brevemente las dos reglas de combinación más utilizadas en este tipo de tratamientos aunque por supuesto se han descrito muchas más<sup>10</sup>. Estas dos reglas son la de Lorentz-Berthelot y la de Kohler. La regla de Lorentz-Berthelot (LB) puede escribirse como:

$$\sigma^{AB} = \delta (\sigma^{AA} + \sigma^{BB}) / 2 \quad \delta=1 \quad (5.37)$$

$$\epsilon^{AB} = \xi (\epsilon^{AA} \epsilon^{BB})^{1/2} \quad \xi=1 \quad (5.38)$$

La regla de combinación de Kohler se dedujo para moléculas esféricas<sup>11</sup>. Relacionando la fórmula para las fuerzas dispersivas dada por London con el término dispersivo de la ec. (5.29) de una molécula esférica ( $\rho=r$ ) obtenemos las ecuaciones:

$$\epsilon^{\gamma\lambda} = \frac{3}{16} \frac{p^\gamma p^\lambda}{(\sigma^{\gamma\lambda})^6} \frac{(2h\nu^\gamma + h\nu^\lambda)}{(h\nu^\gamma + h\nu^\lambda)} \quad \gamma, \lambda=A, B \quad (5.39)$$

siendo  $p^\lambda$  y  $p^\gamma$  las polarizabilidades de las especies  $\lambda$  y  $\gamma$  respectivamente y  $\nu^\gamma$ ,  $\nu^\lambda$  las frecuencias características<sup>12</sup>. La ecuación (5.39) junto a la ec. (5.37) con  $\delta=1$  constituyen la regla de combinación de Kohler (K).

#### 5.4 RESULTADOS

Lago y Boublik<sup>13</sup> y posteriormente Boublik<sup>14</sup> han desarrollado también una teoría de perturbaciones para mezclas de moléculas que interaccionan según un potencial de Kihara. Queremos comparar los resultados que se obtienen con la teoría descrita en el apartado 5.2 con los obtenidos previamente por Boublik<sup>14</sup>. Para realizar esta comparación tomaremos los

parámetros de potencial propuestos por Boublik para algunas sustancias reales. Estos se muestran en la Tabla 5.2

Tabla 5.2			
Parámetros del potencial de Kihara obtenidos por Boublik <sup>14</sup> para algunas sustancias reales.			
Sustancia	$\sigma/A$	$(c/k)/K$	$L$
Ar	3.400	116.80	0.
O <sub>2</sub>	2.954	141.04	0.3486
N <sub>2</sub>	3.216	113.94	0.2892

A continuación hemos calculado el volumen de exceso, la entalpía de exceso y la energía libre de Gibbs de exceso para algunas mezclas binarias, utilizando los parámetros de la Tabla 5.2 y la teoría descrita en el apartado 5.2. Los resultados, junto a los obtenidos por Boublik utilizando una teoría diferente se muestran en la Tabla 5.3. Cualquier discrepancia entre los resultados de Boublik y los nuestros se debe a las aproximaciones teóricas que ambas teorías utilizan puesto que el modelo y los parámetros del potencial son los mismos. Mostramos también las magnitudes de exceso experimentales.

La concordancia entre los resultados de Boublik y los de esta memoria es muy buena para  $V^E$  y  $G^E$ . Para  $H^E$  las discrepancias son mayores, aunque los resultados son también similares. Como conclusión parece que los resultados de la teoría propuesta en esta memoria concuerda bien con los de la teoría de Boublik. Para decidir cual de las dos es superior sería necesario poseer datos de las magnitudes de exceso del modelo obtenidas mediante simulación. Desgraciadamente todavía no existen estos datos. Los resultados teóricos concuerdan muy bien con los experimentales en el caso de las mezclas Ar+N<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>. En el caso de la mezcla Ar+O<sub>2</sub> los resultados teóricos son pobres frente a los resultados experimentales. Probablemente esto es debido a desviaciones de la regla de Lorentz-Berthelot en la interacción Ar-O<sub>2</sub>.

Tabla 5.3

Magnitudes de exceso de algunas mezclas binarias calculadas por la teoría descrita en el apartado 5.2 y obtenidas por Boublík<sup>14</sup> con una teoría de perturbaciones diferente. Los parámetros del potencial son los mostrados en la Tabla 5.2.  $V^E$  en  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ,  $H^E$  en  $\text{J/mol}$  y  $G^E$  en  $\text{J/mol}$ . La regla de Lorentz-Berthelot se utilizó en todos los cálculos teóricos.  $x_1 = 0.5$ .

Mezcla Ar+N <sub>2</sub> ( 84 K )			
	$V^E$	$H^E$	$G^E$
Boublík <sup>14</sup>	-0.13	26	31
Esta memoria	-0.22	41	30
Experimental <sup>6</sup>	-0.18	51	34
Mezcla Ar+O <sub>2</sub> ( 84 K )			
	$V^E$	$H^E$	$G^E$
Boublík <sup>14</sup>	-0.03	-2	-3
Esta memoria	-0.02	-14	-7
Experimental <sup>6</sup>	0.14	60	37
Mezcla N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> ( 78 K )			
	$V^E$	$H^E$	$G^E$
Boublík <sup>14</sup>	-0.24	55	50
Esta memoria	-0.21	54	40
Experimental <sup>6</sup>	-0.25	60	40

Fischer y Lago<sup>1</sup> y posteriormente Bohn y colaboradores<sup>15</sup> han aplicado un esquema similar al del apartado 5.2 para mezclas de moléculas que interaccionan según un potencial site-site. Queremos ahora estudiar si el potencial site-site resulta superior al potencial de Kihara en el cálculo de propiedades de exceso de mezclas binarias. En la Tabla 5.4 mostramos los resultados obtenidos en esta memoria para el potencial de Kihara y los obtenidos en las Referencia [15] para el potencial site-site.

Los resultados de la Tabla 5.4 muestran que el potencial de Kihara, combinado con la regla de combinación de Lorentz-Berthelot proporciona resultados muy similares a los obtenidos con el modelo site-site. Para las mezclas Ar+N<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> los resultados obtenidos por el potencial de Kihara resultan algo superiores a los obtenidos con el modelo site-site.

Tabla 5.4

Magnitudes de exceso de algunas mezclas binarias calculadas por la teoría descrita en el apartado 5.2 para el potencial de Kihara y con esta misma teoría para el potencial site-site. Los parámetros del potencial de Kihara se muestran en la Tabla 5.1.  $V^E$  en  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ,  $H^E$  en  $\text{J/mol}$  y  $G^E$  en  $\text{J/mol}$ . La regla de Lorentz-Berthelot se utilizó en todos los cálculos teóricos.  $x_1 \approx 0.5$

Mezcla	T/K	Site-site			Esta memoria			Experimento		
		$V^E$	$H^E$	$G^E$	$V^E$	$H^E$	$G^E$	$V^E$	$H^E$	$G^E$
Ar+N <sub>2</sub>	84	-0.19	19	26	-0.22	41	30	-0.18	51	34
Ar+O <sub>2</sub>	84	-0.05	-14	-10	-0.02	-14	-7	0.14	60	37
N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	78	-0.22	54	52	-0.21	54	40	-0.25	60	40

En el caso de moléculas esféricas y cuando el core es un punto el potencial de Kihara se reduce a un potencial esférico Lennard-Jones. En este caso la teoría del apartado 5.2 y la propuesta por Fischer y Lago coinciden y por lo tanto deben proporcionar los mismos resultados. Como una comprobación del programa ALBAMIX y para obtener una idea de los errores cometidos por la determinación numérica de las propiedades de exceso, hemos calculado las propiedades de exceso de la mezcla Ar-Kr y hemos comparado con los resultados de Bohn y colaboradores. Los resultados se muestran en la Tabla 5.5

Tabla 5.5

Propiedades de exceso de la mezcla equimolecular Ar+Kr, calculadas por Bohn y colaboradores<sup>16</sup> y en esta memoria utilizando los mismos parámetros de potencial. Ar,  $\sigma=3.4039 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon/k=117.70 \text{ K}$ ; Kr,  $\sigma=3.6221 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon/k=164.11 \text{ K}$ . Se utilizó la regla de combinación de Lorentz-Berthelot. ( $V^E$  en  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ,  $H^E$  en  $\text{J/mol}$  y  $G^E$  en  $\text{J/mol}$ )

Mezcla	T/K	Referencia [16]			Esta memoria			Experimento		
		$V^E$	$H^E$	$G^E$	$V^E$	$H^E$	$G^E$	$V^E$	$H^E$	$G^E$
Ar+Kr	116	-0.57	-15	46	-0.54	-10	51	-0.52	43	84

La concordancia entre las dos fuentes es muy buena. Una estimación de los errores cometidos en la determinación numérica de las magnitudes de exceso es de  $\pm 0.05 \text{ cm}^3/\text{mol}$  en la determinación de  $V^E$ , de  $\pm 10 \text{ J/mol}$  en  $H^E$  y de  $\pm 7 \text{ J/mol}$  en  $G^E$ .

Todos los resultados mostrados anteriormente corresponden a mezclas de moléculas esféricas, esférica+lineal o lineal+lineal. El único modelo de mezclas de moléculas no lineales estudiado previamente es el de Bohn y colaboradores para mezclas de moléculas esférica+tetraédrica<sup>17</sup>. En esta memoria estudiaremos por vez primera, varias mezclas de hidrocarburos que implican modelos no lineales. Los resultados se muestran en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6								
Propiedades de exceso de mezclas binarias de hidrocarburos calculadas con la teoría del apartado 5.2 y el potencial de Kihara. Los parámetros de potencial corresponden a los utilizados en el equilibrio líquido-vapor de sustancias puras del capítulo 4 excepto los del metano que se tomaron de la referencia [18]. La regla de Lorentz-Berthelot se utilizó en todos los cálculos. $V^E$ en $\text{cm}^3/\text{mol}$ , $H^E$ en $\text{J/mol}$ y $G^E$ en $\text{J/mol}$ . Las magnitudes experimentales proceden de las Referencias [6] y [19].								
Mezcla	$x_1$	T/K	Esta memoria			Experimento		
			$V^E$	$H^E$	$G^E$	$V^E$	$H^E$	$G^E$
Metano+Etano	0.5	103.99	-0.38	67	104	-0.45	74	120.5
Metano+Etano	0.5	112	-0.49	71	112	-0.58	68.6	*
Metano+Propano	0.5	90.68	-0.55	63	176	-0.51	*	187
Metano+Propano	0.5	112	-0.59	73	166	-0.84	129.2	*
Etano+Propano	0.5	105	0.19	61	8	-0.04	*	*
Etano+Propano	0.5	125	0.09	18	1.6	-0.04	*	*
Metano+Isobutano	0.486	110	-0.63	-4	145	-0.80	*	*
Etano+Isobutano	0.689	115	0.05	-19	-10	0.012	*	*
Propano+Benceno	0.50	310	-2.17	142	296	*	*	*

Los resultados de la Tabla 5.6 pueden considerarse como excelentes. La regla de combinación de Lorentz-Berthelot suministra buenos resultados para casi todas las mezclas estudiadas cuando se utiliza en combinación con el potencial de Kihara. Es importante resaltar que es la primera vez

que se presentan resultados obtenidos mediante teoría de perturbaciones de las propiedades de exceso para las mezclas que se presentan en la Tabla 5.6 .

Queremos estudiar ahora la simetría de las curvas de funciones de exceso como funciones de la composición . Para ello hemos determinado las propiedades de exceso para tres composiciones diferentes  $x_1=0.25, x_1=0.5$  y  $x_1=0.75$  en tres de las mezclas de la Tabla 5.6 . Los resultados se muestran en la Tabla 5.7 .

Las magnitudes de exceso teóricas de la Tabla 5.7 se han ajustado a una expresión de Redlich-Kister<sup>20</sup> de la forma :

$$x^E = x_1 x_2 ( A + B (x_1 - x_2) + C (x_1 - x_2)^2 ) \quad (5.40)$$

lo que ha permitido interpolar las magnitudes de exceso teóricas en todo el intervalo de fracciones molares.

Tabla 5.7								
Como en Tabla 5.6 para tres composiciones diferentes.								
Mezcla	$x_1$	T/K	Esta memoria			Experimento		
			$V^E$	$H^E$	$G^E$	$V^E$	$H^E$	$G^E$
Metano+Etano	0.25	103.99	-0.32	22	72	*	*	*
Metano+Etano	0.5	103.99	-0.38	67	104	-0.45	74	120.5
Metano+Etano	0.75	103.99	-0.32	60	85	*	*	*
Metano+Propano	0.25	90.68	-0.38	21	114	*	*	*
Metano+Propano	0.5	90.68	-0.55	63	176	-0.51	*	187
Metano+Propano	0.75	90.68	-0.48	74	153	*	*	*
Etano+Propano	0.25	105	0.12	35	2	*	*	*
Etano+Propano	0.5	105	0.19	61	8	-0.04	*	*
Etano+Propano	0.75	105	0.15	52	8	*	*	*

En la figura 5.1 mostramos las magnitudes de exceso como función de la composición determinadas teóricamente con la ecuación (5.40) y los coeficientes A,B,C de esta ecuación determinados con los resultados de la Tabla 5.7 para las mezclas metano-etano (figura 5.1.a), metano + propano (figura 5.1.b) y etano+propano (figura 5.1.c). En esta figura puede apreciarse con más claridad la asimetría de algunas de las

propiedades de exceso. En la figura 5.2 mostramos la función de distribución radial para  $x_1=0.5$ ,  $T=112$  K y  $p=0$  de las mezclas metano+etano (figura 5.2.a), metano+propano (figura 5.2.b) y etano+propano (figura 5.2.c). El primer pico de la función de distribución radial metano-metano ocurre a valores más pequeños de  $r$  debido a su menor tamaño con respecto a las funciones etano-etano o propano-propano. En el caso de la mezcla etano+propano, el etano muestra un pico de altura superior al del propano y este pico aparece a un valor de  $r$  inferior.

Finalmente queremos analizar el efecto del parámetro  $\xi$  de la ecuación (5.38) sobre las propiedades de exceso. Para ello hemos calculado las magnitudes de exceso de la mezcla equimolecular para  $\xi=0.99$  y para  $\xi=1$  (ver ecuación (5.38)) en las mezclas metano+etano, metano+propano y etano+propano. Los resultados se presentan en la Tabla 5.8.

Tabla 5.8								
Propiedades de exceso de mezclas binarias equimoleculares determinadas con la teoría del apartado 5.2 y los parámetros del potencial del capítulo 4. Como reglas de combinación se utilizó la ecuación (5.37) con $\delta=1$ y la ecuación (5.38) con $\xi=0.99$ y $\xi=1$ . $V^E$ en $\text{cm}^3/\text{mol}$ , $H^E$ en $\text{J/mol}$ y $G^E$ en $\text{J/mol}$								
Mezcla	$x_1$	T/K	$\xi=1$			$\xi=0.99$		
			$V^E$	$H^E$	$G^E$	$V^E$	$H^E$	$G^E$
Metano+Etano	0.5	103.99	-0.38	67	104	-0.34	137	163
Metano+Propano	0.5	90.68	-0.55	63	176	-0.37	180	244
Etano+Propano	0.5	105	0.19	61	8	0.25	178	102

La Tabla 5.8 ilustra el dramático efecto que tiene sobre las magnitudes de exceso (especialmente  $H^E$  y  $G^E$ ) un pequeño cambio en el parámetro  $\xi$  de la ecuación (5.38). De los resultados de la Tabla 5.8 se concluye que:

$$\frac{\partial G^E}{\partial \xi} < 0 \quad \frac{\partial H^E}{\partial \xi} < 0 \quad \frac{\partial V^E}{\partial \xi} < 0 \quad (5.41)$$

Así pues podemos concluir que una disminución del parámetro  $\xi$  provoca un

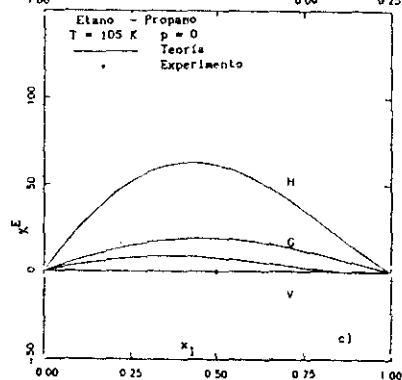
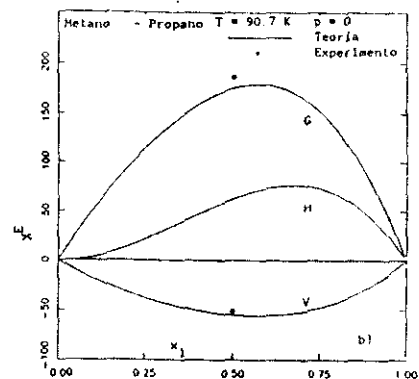
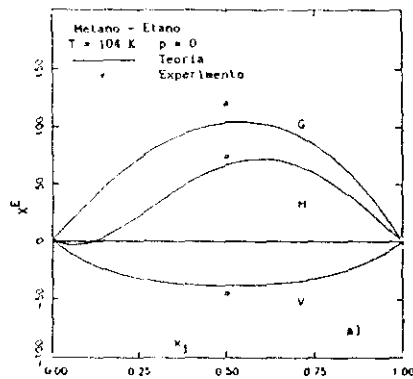


Figura 5.1



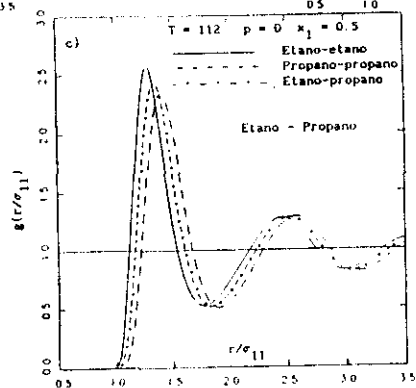
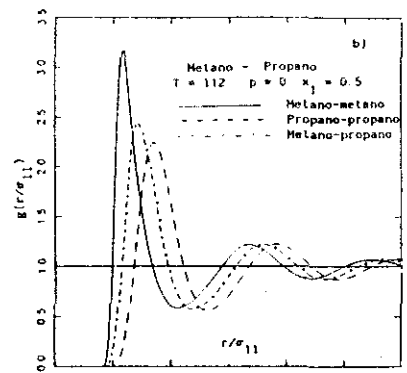
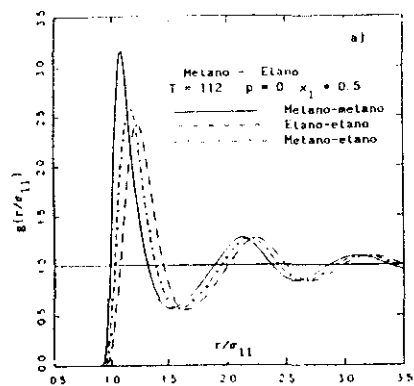


Figura 5.2

aumento de todas las magnitudes de exceso. Así por ejemplo una disminución de un 1% en  $\xi$  provoca un aumento de 60 a 90 J/mol en  $G^E$ , un aumento de 70 a 120 J/mol en  $H^E$  y un aumento de 0.04 a 0.20 cm<sup>3</sup>/mol en  $V^E$ . Estas conclusiones son similares a las obtenidas para el modelo de potencial site-site<sup>17</sup>.

Cuando formulamos la teoría en el apartado 5.2, presentamos dos opciones para la descripción del sistema de referencia. Una de ellas hace uso de una ecuación de estado de mezclas de cuerpos duros y la otra trata la mezcla como si fuera un fluido puro. Queremos ahora analizar como se ven afectadas las magnitudes de exceso por la utilización de una u otra aproximación. En la Tabla 5.9 se muestran los resultados que se obtienen con estas dos aproximaciones para la mezclas metano+propano y etano+propano.

Tabla 5.9								
Propiedades de exceso de mezclas binarias equimoleculares determinadas con la teoría del apartado 5.2 y los parámetros del potencial del capítulo 4. Se utilizó la regla LB como regla de combinación. $V^E$ en cm <sup>3</sup> /mol, $H^E$ en J/mol y $G^E$ en J/mol. El sistema de referencia se representó bien con la ecuación de Boublik de mezclas o mediante teoría de un fluido y la ecuación de Boublik de sustancias puras (ver apartado 5.2).								
Mezcla	$x_1$	T/K	EOS mezclas			EOS un fluido		
			$V^E$	$H^E$	$G^E$	$V^E$	$H^E$	$G^E$
Metano+Propano	0.5	90.68	-0.55	63	176	-0.54	73	182
Etano +Propano	0.5	105	0.19	61	7.8	0.18	63	7.5

Como vemos los resultados que se obtienen por ambos procedimientos son muy similares lo que refuerza nuestra confianza en el método de un fluido, que resulta más sencillo de utilizar que el de la ecuación de estado de mezclas.

## 5.5 EL PROBLEMA DEL BUTANO

Para finalizar este capítulo intentaremos una descripción del comportamiento termodinámico del butano y un análisis de su equilibrio conformacional. El butano se diferencia de las sustancias puras estudiadas en el capítulo 4, en que a nivel molecular está constituido por una mezcla de isómeros conformacionales, que son la forma trans y la forma gauche. Se trata por tanto de una mezcla. Pero a diferencia de las mezclas estudiadas en los apartados anteriores de este capítulo, se trata de una mezcla en la que las formas trans y gauche del butano se hallan en equilibrio químico. Por lo tanto, las fracciones molares de las especies trans y gauche vienen determinadas por la igualdad de sus potenciales químicos o lo que es equivalente por la condición de mínimo en la energía libre de Helmholtz total del sistema (condición de equilibrio a  $N, V, T$  constantes). No es nuestra intención presentar resultados concluyentes sobre el equilibrio conformacional del butano, pues esto está fuera del alcance de esta memoria, sino más bien ilustrar algunas de las claves del problema, enfocado dentro de la teoría de perturbaciones que se presentó en el apartado 5.2. En la siguiente sección desarrollamos brevemente la formulación teórica del problema, a continuación estudiaremos el equilibrio líquido-vapor y en la siguiente realizaremos un estudio preliminar de las claves que afectan al equilibrio conformacional.

### 5.5.1 TEORIA

Consideremos el butano como una mezcla discreta de formas trans, gauche<sup>+</sup> y gauche<sup>-</sup> (estas últimas son realmente dos especies moleculares no coincidentes entre sí). Tomemos como cero de energías electrónicas la forma trans y supongamos que la energía electrónica de las formas gauche respecto a la trans es  $D$ . Supongamos además que todos los grados de libertad moleculares traslación, rotación y vibraciones (exceptuando la rotación interna que es la que proporciona la interconversión trans-gauche) son idénticas para las formas gauche y trans y que además el grado de libertad correspondiente a la rotación interna es separable en el hamiltoniano. Entonces la función de partición molecular  $q$  (ver ec. (1.3)) se escribe:

$$q_{\alpha}(T) = f(T) e^{-E_{\alpha}^{\bullet}} \quad \alpha = \text{trans}(t), \text{gauche}^+(g^+), \text{gauche}^-(g^-) \quad (5.42)$$

$$E_{g^+}^{\bullet} = E_{g^-}^{\bullet} = D^{\bullet} = D/(kT) \quad E_t^{\bullet} = 0 \quad (5.43)$$

Suponiendo que no existen fuerzas intermoleculares, la energía libre de Helmholtz del sistema viene dada por:

$$A^{\text{ideal}}/NkT = -\ln f(T) + \ln n + (x_{g^+} + x_{g^-}) D^{\bullet} + x_t \ln x_t + x_{g^+} \ln x_{g^+} + x_{g^-} \ln x_{g^-} \quad (5.44)$$

$$x_t + x_{g^+} + x_{g^-} = 1 \quad (5.45)$$

Buscando el mínimo de (5.44) respecto a  $x_t$  y  $x_{g^+}$  y llamando  $x_t^i$  y  $x_{g^+}^i$  a dicho mínimo tenemos:

$$x_{g^+}^i = x_{g^-}^i = e^{-D^{\bullet}} / (1 + 2 e^{-D^{\bullet}}) \quad (5.46)$$

$$x_t^i = 1 / (1 + 2 e^{-D^{\bullet}}) \quad (5.47)$$

La energía libre de Helmholtz puede expresarse por tanto en términos de  $x_g^i$  como:

$$x_g^i = x_{g^+}^i + x_{g^-}^i \quad (5.48)$$

$$A^{\text{ideal}}/NkT = -\ln f(T) + \ln n + x_g^i D^{\bullet} + x_t^i \ln x_t^i + x_g^i \ln(x_g^i/2) \quad (5.49)$$

Si se conoce  $x_t^i$  en el equilibrio,  $D^{\bullet}$  se determina fácilmente a partir de:

$$D^{\bullet} = D/kT = -\ln [0.5 \cdot (1 - x_t^i)/x_t^i] \quad (5.50)$$

Si existen interacciones moleculares entonces A se escribe:

$$A/NkT = -\ln f(T) + \ln n + x_g D^{\bullet} + x_t \ln x_t + x_g \ln(x_g/2) + A^{\text{res}}/NkT \quad (5.51)$$

$A^{\text{res}}$  es una función de  $x_t$ ,  $x_{g^+}$  y  $x_{g^-}$  y lo mismo sucede con sus

derivadas  $U^{\text{res}}$  y  $p^{\text{res}}$ . Suponiendo que el potencial intermolecular es par aditivo todas las magnitudes residuales  $W^{\text{res}}$  ( $W=A, U, p$ ) pueden escribirse como :

$$W^{\text{res}} \propto \sum_{\gamma} \sum_{\lambda} x_{\gamma} x_{\lambda} W_{\gamma\lambda} \quad \gamma, \lambda = t, g^+, g^- \quad (5.52)$$

Así por ejemplo  $U^{\text{res}}$  se escribirá :

$$U^{\text{res}}/N = n/2 (x_t^2 U_{tt} + 4 x_t x_{g^+} U_{tg^+} + 2 x_{g^+}^2 U_{g^+g^+} + 2 x_{g^+}^2 U_{g^+g^-}) \quad (5.53)$$

$$U_{\gamma\lambda} = \int u_{\gamma\lambda}(r_{12}, \omega_1, \omega_2) g_{\gamma\lambda}(r_{12}, \omega_1, \omega_2) dr_{12} d\omega_1 d\omega_2 \quad (5.54)$$

En la deducción de (5.53) a partir de (5.52) hemos hecho uso de las propiedades  $U_{tg^+} = U_{tg^-}$  y  $U_{g^+g^+} = U_{g^-g^-}$  que se deducen del hecho de que las formas  $g_{\text{gauche}}^+$  y  $g_{\text{gauche}}^-$  son imágenes especulares. Si además suponemos que :

$$U_{g^+g^+} = U_{g^+g^-} = U_{gg} \quad (5.55)$$

entonces la ecuación (5.53) se escribe ahora :

$$U^{\text{res}}/N = n/2 (x_t^2 U_{tt} + 2 x_t x_g U_{tg} + x_g^2 U_{gg}) \quad (5.56)$$

La ecuación (5.56) es formalmente idéntica a la expresión de la energía interna residual en una mezcla binaria. La conclusión que se desprende de las ecuaciones (5.53) y (5.56) es que cualquier contribución residual en la mezcla ternaria trans- $g_{\text{gauche}}^+$ ,  $g_{\text{gauche}}^-$  puede calcularse a partir de una mezcla binaria trans- $g_{\text{gauche}}^+$ , o a partir de una mezcla binaria trans- $g_{\text{gauche}}^-$ . Si  $A^{\text{res}}$  se calcula a partir de teoría de perturbaciones de primer orden para una mezcla binaria trans- $g_{\text{gauche}}^-$ , entonces la energía libre total a una densidad y temperatura dada se escribe:

$$A/NkT = -\ln f(T) + \ln n + x_g D^* + x_t \ln x_t + x_g \ln(x_g/2) + (A_0^{\text{res}} + A_1)/NkT \quad (5.57)$$

$$A_1/N = n/2 \left[ x_t^2 \int u_{1t}^{tt} g_0^{tt} dr_{12} d\omega_1 d\omega_2 + x_g^2 \int u_{1g}^{gg} g_0^{gg} dr_{12} d\omega_1 d\omega_2 + 2 x_t x_g \int u_{1g}^{tg} g_0^{tg} dr_{12} d\omega_1 d\omega_2 \right] \quad (5.58)$$

Para calcular  $x_t$  y  $x_g$  en el equilibrio a cada T y n basta con hallar el mínimo de la función auxiliar  $A'$ .

$$A' = x_g D^* + (x_t \ln x_t + x_g \ln(x_g/2)) + (A_0^{\text{res}}(x_t, x_g) + A_1(x_t, x_g))/NKT \quad (5.59)$$

Los diferentes términos de la ecuación (5.59) realizan una contribución de significado físico bien definido a la función  $A'$ . El primer término es un término energético que penaliza el aumento del isómero gauche y cuyo mínimo está en  $x_t=1$ , el segundo término es un término entrópico cuyo mínimo se consigue para  $x_t=1/3$  y  $x_g=2/3$ . Si no existiera el término residual la proporción de  $x_t$  iría de  $x_t=1$  ( $T = 0$  K) a  $x_t=1/3$  ( $T \rightarrow \infty$ ). A temperaturas intermedias encontraremos  $x_t$  intermedias. El término residual modificara el equilibrio conformacional con respecto al gas ideal. Si la energía libre de Helmholtz residual disminuye al aumentar  $x_t$  aumentará la proporción de  $x_t$  con respecto al gas ideal, si aumenta al aumentar  $x_t$  disminuirá  $x_t$  con respecto al gas ideal. La ecuación (5.59) resume el problema del equilibrio conformacional en el butano.

Representar el butano como una mezcla discreta de isómeros suele denominarse como la aproximación de isómeros rotacionales<sup>21</sup> (RIS). Realmente existe una mezcla de muchos isómeros correspondientes a los diferentes valores del ángulo de rotación interna  $\phi$ . Existen varios modelos propuestos del potencial de rotación interna<sup>22-24</sup>. Todos ellos se representan según:

$$u(\phi)/k = \left( \sum_{i=0}^6 a_i x^i \right) / 1000 \quad x = \cos(\phi) \quad (5.60)$$

donde  $\phi=0$  es para la forma trans y  $\phi=120$  grados para la forma gauche<sup>+</sup>. Estos tres potenciales de rotación interna difieren enormemente entre sí, lo que resulta desalentador. Llamaremos trans a todos los isómeros con  $\phi$  comprendido en el intervalo (-60,60) y forma gauche al resto.  $x_t^i$  puede entonces calcularse como:

$$x_t^i = \frac{\int_{-\pi/3}^{\pi/3} e^{-\beta u(\phi)} d\phi}{\int_{-\pi/3}^{\pi/3} e^{-\beta u(\phi)} d\phi + \int_{\pi/3}^{2\pi} e^{-\beta u(\phi)} d\phi} \quad (5.61)$$

A partir de (5.61) podemos pasar del modelo continuo al modelo discreto con una energía de la forma gauche relativa a la forma trans dada por la ecuación (5.50). Generalmente  $D$  calculado por este procedimiento (ver ec. (5.50) y ec. (5.61)) es muy similar a  $u(\phi=120)$ .

### 5.5.2 EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR DEL BUTANO

El problema de la determinación del equilibrio líquido vapor del butano requiere :

1. Elegir un modelo de potencial de rotación interna y para cada temperatura determinar  $x_t^1$  según la ecuación (5.61) y de ahí  $D^*$  según (5.50)
2. Considerar el butano como una mezcla binaria de formas trans y gauche. Determinar para cada  $n$  y  $T$ ,  $A^{res}$  para muchos valores de  $x_t$  ( con un salto del orden de 0.01 ) y buscar para que valor de  $x_t$  tiene lugar un mínimo en la función  $A'$  (ecuación (5.59)).
3. Repetir el paso 2 para otras densidades .
4. Calcular  $B_2(T)$  de la fase gaseosa según la expresión :

$$B_2(T) = x_t^2 B_2^{tt}(T) + 2 x_t x_g B_2^{tg}(T) + x_g^2 B_2^{gg}(T) \quad (5.62)$$

5. Determinar las densidades del líquido y del gas en las que igualan las presiones y los potenciales químicos . Recordemos que los potenciales químicos de las especies trans y gauche son idénticos en fase líquida puesto que se hallan en equilibrio químico . A esta misma conclusión puede llegarse imponiendo la condición de mínimo en  $A'$ . En fase gaseosa también los potenciales químicos de las especies trans y gauche son iguales puesto que suponemos composición de gas ideal para el vapor

Los pasos 1-5 y en especial la minimización de  $A'$  para la obtención de  $x_t$  requieren un esfuerzo de cálculo formidable que está por el momento fuera de nuestras posibilidades . Para simplificar el problema , hemos realizado una aproximación , basada en algunos resultados recientes de simulaciones del butano. Almaraz y colaboradores han realizados simulaciones en fase líquida de un modelo site-site del butano<sup>25</sup>. Sus resultados , al igual que los obtenidos por Brown y Clarke<sup>26</sup> muestran que

la fracción molar del isómero trans del butano en fase líquida es muy similar a la del gas ideal. Basándonos en estos resultados, aunque tomándolos con cierta precaución consideraremos que la fracción molar del isómero trans en fase líquida coincide con la fracción molar de gas ideal. De este modo  $x_t$  es idéntico en el líquido y en el vapor en equilibrio y viene dado por la expresión (5.61). Utilizaremos el potencial torsional de la referencia [22] para representar la rotación interna del butano, que fue también el utilizado por Ryckaert y Bellemans (RB) en sus simulaciones del butano<sup>27</sup>. Para representar el potencial intermolecular utilizaremos el potencial de Kihara.

Con la aproximación enunciada, hemos reducido el problema al de una mezcla ordinaria, con la diferencia de que a cada  $T$ , la composición del líquido y del vapor vienen dadas por la expresión (5.61). Indiquemos que el cálculo de propiedades residuales de la mezcla de trans y gauche butano se ha llevado a cabo con la teoría del apartado 5.2, otorgando igual diámetro duro a las formas trans y gauche. El diámetro duro se obtuvo anulando el término de primer orden del desarrollo BLIP (es decir el doble sumatorio de la ecuación (5.7)). Se utilizó teoría de un fluido (ver 2B de la sección 5.2) junto a la ecuación de estado de Boublik. Los parámetros del potencial  $\epsilon$  y  $\sigma$ , iguales para las formas trans y gauche, se determinaron de modo análogo al explicado en el capítulo 4.

En la Tabla 5.10 mostramos los resultados obtenidos para el equilibrio líquido-vapor. Los resultados de la Tabla 5.10 pueden considerarse como satisfactorios. Sin embargo resulta sorprendente el hecho de que no son mejores a los que se obtienen tratando el butano como gauche\* puro (ver Tabla 4.22). Resulta difícil dar una explicación de esto. Sin duda la explicación está contenida en algunas de las aproximaciones realizadas que son:

- \* Paso del continuo de isómeros ( $\phi$ ) a una mezcla discreta.
- \* Utilización del potencial RB para describir la rotación interna del butano real.
- \* Suposición de que  $x_t$  en el líquido es idéntica a  $x_t^i$ .
- \* Potencial de Kihara como potencial par efectivo.
- \* La teoría de perturbaciones descrita en el apartado 5.2 para la que en el caso de mezclas, desconocemos sus errores sistemáticos por la falta de resultados de simulación de fluidos de Kihara.



Tabla 5.10

Equilibrio líquido vapor del butano tratado como una mezcla binaria de isómeros *trans* y *gauche*. Se utiliza el potencial de Ryckaert y Bellemans para representar la rotación interna y  $x_t$  en el líquido y en el vapor se toma de la ecuación (5.61). La interacción intermolecular se trata mediante el potencial de Kihara con igual valor de  $L$ ,  $c$  y  $\sigma$  para los isómeros *trans* y *gauche*. Los cores se muestran en la figura 4.1. Se utiliza la teoría de perturbaciones del apartado 5.2 para hallar la contribución residual a la energía libre de Helmholtz. Los parámetros de potencial se hallaron ajustando la presión de vapor y la densidad ortobárica a 300K y se muestran al pie de la Tabla.

Presiones de vapor

T/K	$p^{\text{exp}}/\text{MPa}$	$p^{\text{PT}}/\text{MPa}$
135.	$6.92 \cdot 10^{-7}$	$3.82 \cdot 10^{-6}$
160.	$3.50 \cdot 10^{-5}$	$1.00 \cdot 10^{-4}$
185.	$5.44 \cdot 10^{-4}$	$9.88 \cdot 10^{-4}$
210.	$4.05 \cdot 10^{-3}$	$5.30 \cdot 10^{-3}$
235.	$1.85 \cdot 10^{-2}$	$1.93 \cdot 10^{-2}$
260.	0.06	0.05
285.	0.16	0.12
310.	0.34	0.23

Densidades ortobáricas

T/K	$n^{\text{exp}}/(\text{mol/l})$	$n^{\text{PT}}/(\text{mol/l})$
135.	12.65	12.80
160.	12.24	12.31
185.	11.84	11.85
210.	11.43	11.41
235.	11.01	10.99
260.	10.57	10.55
285.	10.11	10.11
310.	9.61	9.66

Densidades del vapor

T/K	$n^{\text{exp}}/(\text{mol/l})$	$n^{\text{PT}}/(\text{mol/l})$
135.	$6.16 \cdot 10^{-7}$	$3.41 \cdot 10^{-6}$
160.	$2.63 \cdot 10^{-5}$	$7.53 \cdot 10^{-5}$
185.	$3.54 \cdot 10^{-4}$	$6.42 \cdot 10^{-4}$
210.	$2.33 \cdot 10^{-3}$	$3.03 \cdot 10^{-3}$
235.	$9.62 \cdot 10^{-3}$	$9.97 \cdot 10^{-3}$
260.	$2.90 \cdot 10^{-2}$	$2.36 \cdot 10^{-2}$
285.	$7.08 \cdot 10^{-2}$	$5.15 \cdot 10^{-2}$
310.	0.149	0.09

Resultados experimentales de la Referencia [28]

PT Teoría de perturbaciones con  $L^* = 0.4123, \sigma^* = 3.5278 \text{ \AA}, c/k = 541.5 \text{ K}$

Por el momento no nos es posible dilucidar cual de las anteriores aproximaciones es la mas débil y es la que impide que un intento de descripción de la termodinámica del butano con un modelo más realista (mezcla de isómeros) proporcione resultados comparables a los que se obtienen con un modelo mucho más grosero como es el del gauche<sup>+</sup> butano . En cualquier caso, los resultados obtenidos resultan alentadores , puesto que tanto presiones de vapor como densidades ortobáricas y densidades del vapor del butano se ven correctamente descritas por la mezcla trans-gauche tratada mediante la teoría de perturbaciones del apartado 5.2 y utilizando el potencial de Kihara como potencial par efectivo.

En las Tablas 5.11 y 5.12 se muestran los resultados que se obtienen del segundo coeficiente del virial  $B_2$  y de la entalpía de vaporización  $H_v$  del butano, con el modelo de la mezcla trans-gauche. Las desviaciones que se encuentran en  $B_2$  y  $H_v$  son similares a las que se encontraron en sustancias puras. Los coeficientes del virial calculados son superiores a los experimentales y las entalpías de vaporización teóricas son inferiores a las experimentales.

Tabla 5.11		
Segundo coeficiente del virial en $\text{cm}^3/\text{mol}$ del butano . Medido experimentalmente y según se obtiene de la expresión (5.62) con los parámetros del trans y gauche butano de la Tabla 5.10. Los valores experimentales de la referencia [29].		
T/K	$B_2^{\text{exp}}$	$B_2^{\text{PT}}$
260	$-1050^{+30}$	-921
285	$-825^{+20}$	-754
310	$-671^{+20}$	-630

Tabla 5.12

Entalpia de vaporización del butano . medida experimentalmente y obtenida mediante teoria de perturbaciones para la mezcla trans-gauche. Valores experimentales de la referencia [28].

T/K	$H_V^{exp}/(KJ/mol)$	$H_V^{PT}/(KJ/mol)$
135.	30.	25.
160.	28.	24.
185.	26.	23.
210.	25.	23.
235.	24.	22.
260.	23.	21.
285.	22.	20.
310.	20.	19.

### 5.5.3 RESULTADOS ESTRUCTURALES

Además de la obtención del equilibrio líquido-vapor la aplicación de la teoria de perturbaciones para mezclas del apartado 5.2 aplicada a la mezcla trans-gauche según se especificó en las secciones 5.5.1 y 5.5.2 permite hallar resultados estructurales tales como funciones de distribución radial.

Comenzaremos mostrando los promedios  $\bar{\phi}_{RAM}^{\lambda}(r_{12})$  definidos en la ecuación (5.24) para la mezcla trans-gauche. Estos se muestran en la figura 5.3.a para las interacciones trans-trans (tt), trans-gauche (tg), gauche<sup>+</sup>-gauche<sup>+</sup> (gg<sup>+</sup>), gauche<sup>+</sup>-gauche<sup>-</sup>. Vemos como el potencial RAM de la interacción trans-trans es de mayor alcance que el de la forma gauche<sup>+</sup>-gauche<sup>+</sup> y comienza antes a tomar valores diferentes de cero. El potencial RAM tt es por lo tanto un potencial repulsivo más blando que el potencial RAM gg. El potencial RAM tg preesenta características intermedias. Además vemos como los promedios RAM gauche<sup>+</sup>-gauche<sup>+</sup> y gauche<sup>+</sup>-gauche<sup>-</sup> son identicos, confirmando la ecuación (5.55). En la figura 5.3.b mostramos el factor de Boltzmann del potencial total. La interacción tt presenta un pico más bajo aunque más ancho que la gg. El resultado neto es que el segundo coeficiente del virial de la interacción tt es menor que el segundo coeficiente del virial de la interacción gg.

A continuación presentamos la función de distribución radial en la mezcla de trans y gauche butano determinada teóricamente (ecuación

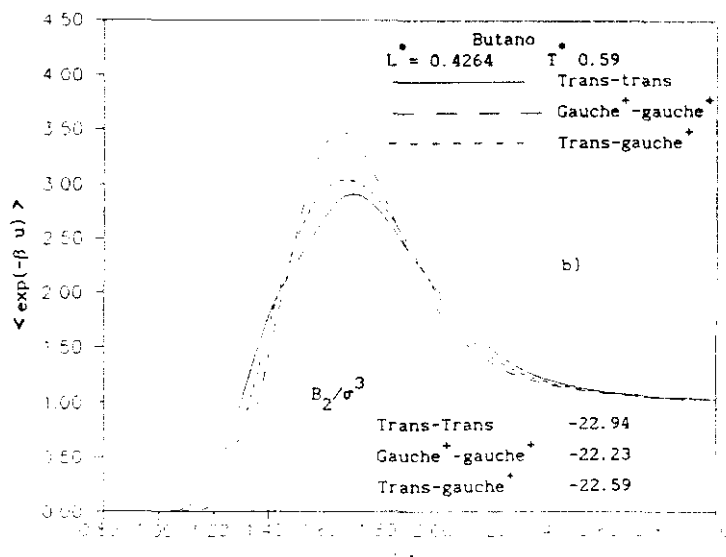
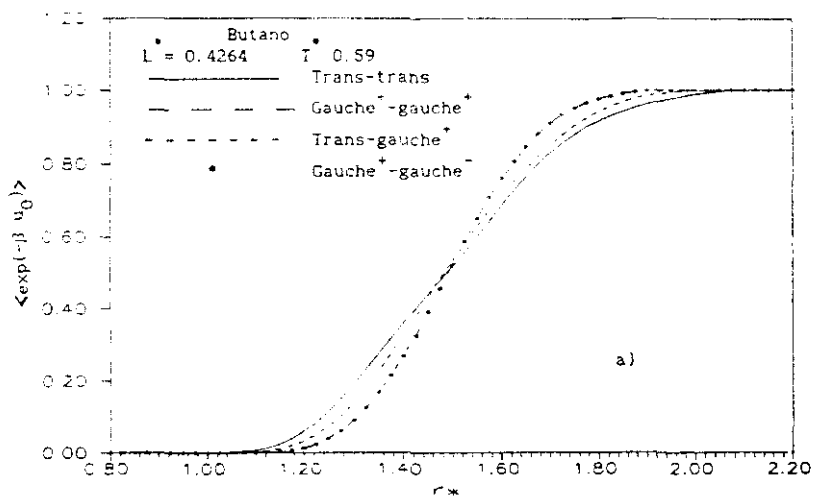


Figura 5.3

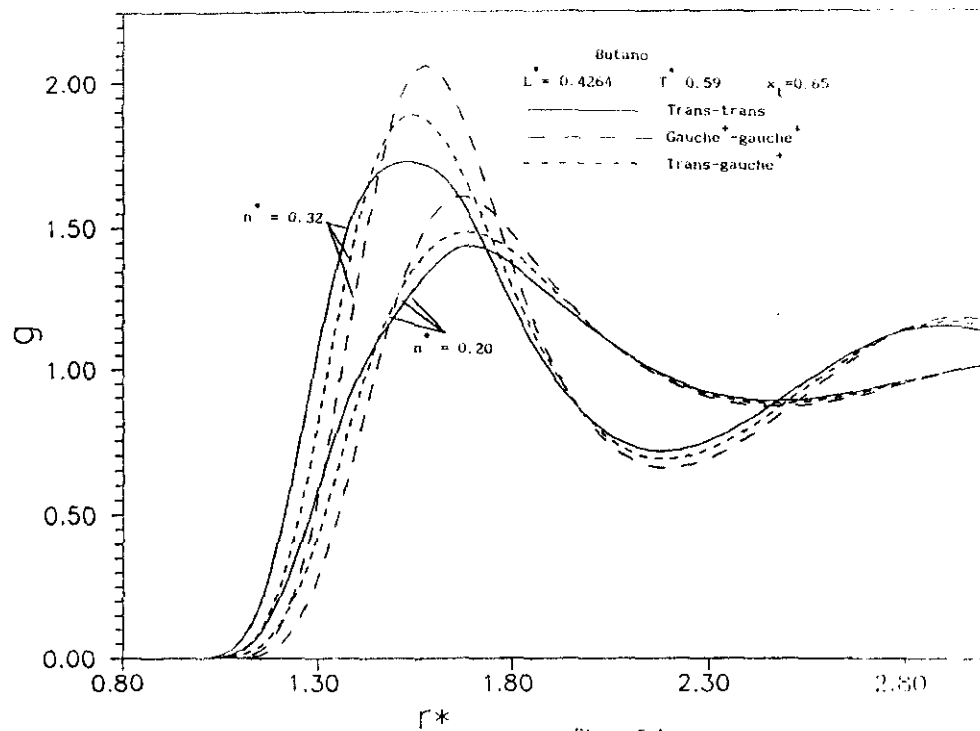


Figura 5.4

(5.26)) . En la figura 5.4. mostramos esta función de distribución radial para dos densidades diferentes a la temperatura  $T^* = 0.59$  con la fracción molar de isómero trans dada por el gas ideal y el potencial de rotación interna RB. El pico de la función de distribución radial  $tt$  resulta más bajo y ancho que el de la interacción  $gg$ . A densidades pequeñas la distancia a la que aparece el primer pico de la función de distribución radial es similar en la interacción  $tt$  y en la  $gg$ . A densidades altas el pico de la función de correlación  $tt$  aparece a valores menores de  $r$  que el de la  $gg$ . En la figura 5.5 mostramos el efecto de la composición sobre las funciones de distribución radial . La figura 5.5.a compara las funciones de distribución radial obtenidas a una  $T$  y  $n$  dadas cambiando  $x_t$  de 0.65 (valor de  $x_t^i$  a esa  $T$ ) a 0.50 . En la figura 5.5.b se muestra el cambio cuando  $x_t$  pasa de 0.65 a 0.20 . Como vemos, una disminución en la fracción molar de la forma trans, trae como consecuencia un incremento en la altura del pico de todas las funciones de distribución radial , tanto  $tt$  como  $gg$  o  $tg$ . En cualquier caso el efecto de cambios relativamente pequeños de  $x_t$  (de por ejemplo 0.15 como se muestra en la figura 5.5.a ) sobre las funciones de distribución radial es también pequeño .

#### 5.5.4 EL EQUILIBRIO CONFORMACIONAL DEL BUTANO

En esta sección pretendemos presentar algunos resultados que pueden ser útiles en estudios más sistematicos sobre el equilibrio conformacional del butano en fase líquida. Se trata de averiguar cual es el efecto de las fuerzas intermoleculares sobre este equilibrio conformacional . Como ya vimos en la sección 5.5.1 el problema reside en hallar el mínimo ( a una  $T$  y  $n$  dadas) con respecto a  $x_t$  de la función  $A'$  definida como (ver ec.(5.59)) :

$$A' = x_g D^* + (x_t \ln x_t + x_g \ln(x_g/2)) + (A_0^{res}(x_t, x_g) + A_1(x_t, x_g))/NKT \quad (5.63)$$

La contribución de las fuerzas intermoleculares a la energía libre se ha expresado en la ecuación (5.63) mediante teoría de perturbaciones de primer orden. Queremos analizar si el término  $A_0^{res}$  contribuye a aumentar o disminuir la fracción molar del isómero trans en fase líquida con respecto a un gas ideal , y análogamente el efecto del término  $A_1$ .

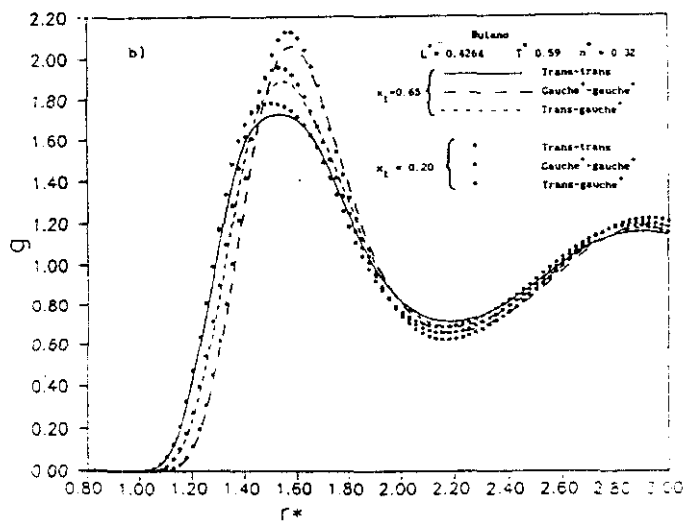
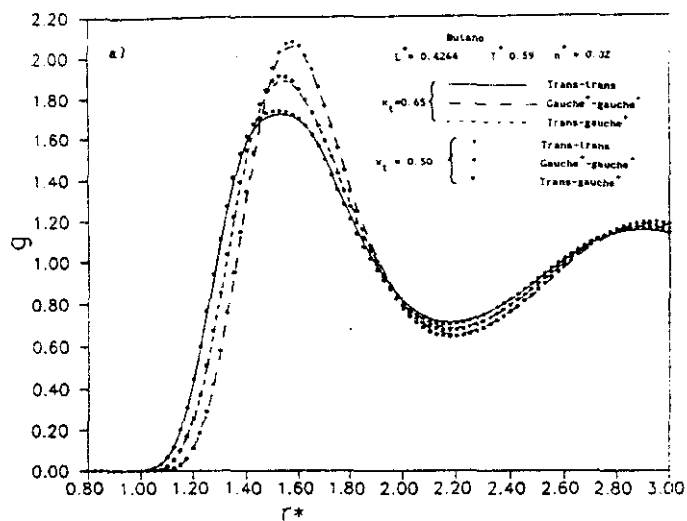


Figura 5.5

Comenzaremos nuestro análisis con el término  $A_0^{\text{res}}$

El término  $A_0^{\text{res}}$  es idéntico a  $A_H^{\text{res}}$  hasta primer orden del desarrollo BLIP.  $A_H^{\text{res}}$  se obtiene mediante integración de  $Z_H$  de acuerdo a la ecuación (5.13). Por lo tanto, debemos analizar  $Z_H$ . Como utilizaremos teoría de un fluido  $Z_H$  depende de  $\eta$  y de  $\alpha$ . Estas magnitudes de acuerdo a las ecuaciones (5.18)-(5.22) se definen conociendo  $V_t$ ,  $V_g$ ,  $\alpha_t$ ,  $\alpha_g$ . Por último,  $\alpha_t$  y  $\alpha_g$  se definen a partir del segundo coeficiente del virial de acuerdo a la expresión (5.23). Así pues vemos que las magnitudes críticas son el volumen de las formas trans y gauche y el valor del parámetro de no esfericidad de las formas trans y gauche. En las tablas 5.13 y 5.14 se muestra el valor del volumen molecular y de los primeros coeficientes del virial para las formas gauche y trans respectivamente. Hemos estudiado dos modelos. El primero es el de Kihara (duro) cuyo core se representa en la figura 4.1 para las formas trans y gauche y el segundo es el modelo site-site en el que cada grupo metilo o metileno se representa mediante una esfera dura. El ángulo de enlace para todos los modelos es el tetraédrico  $\lambda = 109.5$  grados. Los resultados de las Tablas 5.13 y 5.14 permiten extraer las siguientes conclusiones, que son válidas tanto para el modelo duro de Kihara, como para el modelo duro site-site:

- El volumen de las formas trans o gauche es muy similar, aunque el volumen de la forma gauche es siempre ligeramente inferior al de la forma trans. Esta diferencia disminuye al aumentar  $L$ .
- El valor del segundo coeficiente del virial de la forma trans es muy superior al de la forma gauche y por lo tanto  $\alpha_t$  es mayor que  $\alpha_g$ . El isómero trans es menos esférico que el gauche. Esto se ilustra en la Tabla 5.15 donde presentamos el valor de  $\alpha$ , definido de acuerdo a la ecuación (3.19) para los modelos de las Tablas 5.13 y 5.14.
- Tanto para la forma trans como para la gauche el modelo site-site es más anisótropo que el modelo correspondiente de Kihara como se ilustra en la Tabla 5.15.

Estas conclusiones nos permiten analizar el comportamiento de  $Z_H$  como función de la fracción molar de gauche-butano  $x_g$ . Al aumentar  $x_g$  a una  $n$  y  $T$  constante:

- a) Disminuye el tamaño medio molecular: puesto que el volumen de la forma gauche es menor que el de la trans y por tanto disminuye la



Tabla 5.13					
Coeficientes del virial de modelos duros del trans-butano.					
$B_1^* = B_{11} / V_{H,1}^{(1-1)}$					
Modelo de Kihara					
$L^*$	$V/d^3$	$B_2^*$	$B_3^*$	$B_4^*$	$B_5^*$
0.372565	1.37125	4.516 <sup>+</sup> 0.005	12.18 <sup>+</sup> 0.02	22.99 <sup>+</sup> 0.1	35.0 <sup>+</sup> 1.3
0.397403	1.42961	4.573 <sup>+</sup> 0.004	12.43 <sup>+</sup> 0.02	23.59 <sup>+</sup> 0.1	35.9 <sup>+</sup> 1.7
0.422240	1.48803	4.630 <sup>+</sup> 0.006	12.69 <sup>+</sup> 0.01	24.14 <sup>+</sup> 0.1	36.7 <sup>+</sup> 1.2
0.447078	1.54657	4.689 <sup>+</sup> 0.005	12.97 <sup>+</sup> 0.03	24.75 <sup>+</sup> 0.2	37.7 <sup>+</sup> 1.5
0.471916	1.60524	4.748 <sup>+</sup> 0.004	13.24 <sup>+</sup> 0.03	25.33 <sup>+</sup> 0.2	39.4 <sup>+</sup> 1.2
Modelo site-site					
$L^*$	$V/d^3$	$B_2^*$	$B_3^*$	$B_4^*$	$B_5^*$
0.372565	1.34756	4.575 <sup>+</sup> 0.005	12.50 <sup>+</sup> 0.02	23.9 <sup>+</sup> 0.1	36.2 <sup>+</sup> 1.8
0.397403	1.39985	4.648 <sup>+</sup> 0.004	12.83 <sup>+</sup> 0.02	24.6 <sup>+</sup> 0.1	38.1 <sup>+</sup> 1.7
0.422240	1.45077	4.725 <sup>+</sup> 0.005	13.21 <sup>+</sup> 0.02	25.7 <sup>+</sup> 0.1	39.2 <sup>+</sup> 1.2
0.447078	1.50069	4.805 <sup>+</sup> 0.003	13.61 <sup>+</sup> 0.02	26.5 <sup>+</sup> 0.2	40.6 <sup>+</sup> 1.8
0.471916	1.54882	4.890 <sup>+</sup> 0.004	14.03 <sup>+</sup> 0.02	27.5 <sup>+</sup> 0.1	42.8 <sup>+</sup> 1.5

Tabla 5.14					
Coeficientes del virial de modelos duros del gauche-butano.					
Modelo de Kihara					
$L^*$	$V/d^3$	$B_2^*$	$B_3^*$	$B_4^*$	$B_5^*$
0.372565	1.36263	4.391 <sup>+</sup> 0.005	11.73 <sup>+</sup> 0.01	22.34 <sup>+</sup> 0.1	34.2 <sup>+</sup> 1.3
0.397403	1.42312	4.437 <sup>+</sup> 0.005	11.95 <sup>+</sup> 0.02	22.86 <sup>+</sup> 0.1	35.7 <sup>+</sup> 1.2
0.422240	1.48334	4.489 <sup>+</sup> 0.004	12.20 <sup>+</sup> 0.02	23.47 <sup>+</sup> 0.1	36.2 <sup>+</sup> 1.5
0.447078	1.54257	4.544 <sup>+</sup> 0.003	12.46 <sup>+</sup> 0.02	23.95 <sup>+</sup> 0.1	37.1 <sup>+</sup> 1.7
0.471916	1.60233	4.600 <sup>+</sup> 0.004	12.75 <sup>+</sup> 0.03	24.62 <sup>+</sup> 0.1	38.3 <sup>+</sup> 1.7
Modelo site-site					
$L^*$	$V/d^3$	$B_2^*$	$B_3^*$	$B_4^*$	$B_5^*$
0.372565	1.33853	4.451 <sup>+</sup> 0.005	12.05 <sup>+</sup> 0.02	23.2 <sup>+</sup> 0.1	36.4 <sup>+</sup> 1.6
0.397403	1.39272	4.513 <sup>+</sup> 0.004	12.35 <sup>+</sup> 0.02	23.9 <sup>+</sup> 0.1	37.2 <sup>+</sup> 1.1
0.422240	1.44546	4.581 <sup>+</sup> 0.004	12.69 <sup>+</sup> 0.02	24.8 <sup>+</sup> 0.1	39.1 <sup>+</sup> 1.4
0.447078	1.49774	4.650 <sup>+</sup> 0.004	13.04 <sup>+</sup> 0.02	25.6 <sup>+</sup> 0.1	40.1 <sup>+</sup> 1.4
0.471916	1.54695	4.730 <sup>+</sup> 0.003	13.45 <sup>+</sup> 0.02	26.7 <sup>+</sup> 0.1	42.2 <sup>+</sup> 2.4

Tabla 5.15

Valores del parámetro de no esfericidad  $\alpha$  que se obtienen para los modelos duros del trans y gauche butano a partir de la ec. (3.19) con los resultados de las Tablas 5.13 y 5.14.

L	Modelo de Kihara		Modelo site site	
	$\alpha_t$	$\alpha_g$	$\alpha_t$	$\alpha_g$
0.372565	1.172	1.130	1.192	1.150
0.397403	1.191	1.146	1.216	1.171
0.422240	1.210	1.163	1.242	1.194
0.447078	1.230	1.181	1.268	1.217
0.471916	1.249	1.200	1.297	1.243

fracción de empaquetamiento  $\eta$ .

b) Disminuye el parámetro de no esfericidad medio de la mezcla puesto que  $\alpha_g < \alpha_t$  (ver ecuaciones (5.18) y (5.19)).

c) Al examinar cuantitativamente los efectos a) y b) se encuentra que el b) es mucho más importante que el a) puesto que el volumen de las formas trans y gauche es prácticamente idéntico.

Por lo tanto al aumentar la fracción de gauche, disminuyen  $\eta$  (muy ligeramente) y  $\alpha$  (de un modo claro) y por lo tanto disminuye  $Z_H$ . Si  $Z_H$  disminuye  $A_0^{\text{res}}$  también lo hace. Por lo tanto el término  $A_0^{\text{res}}$  favorece un aumento de la forma gauche con respecto a un gas ideal. En una mezcla de trans y gauche butano duros o repulsivos blandos a densidades altas aumenta la proporción de isómero gauche, respecto a la población de gas ideal. Creemos que estas conclusiones, que se obtienen tras analizar los resultados de esta sección poseen una base firme.

En la figura 5.6 mostramos el cambio en  $A_H^{\text{res}}$  para una mezcla de trans y gauche butano de igual volumen, para las composiciones  $x_t=0.4$  (línea continua),  $x_t=0.5$  (línea discontinua de trazo largo) y  $x_t=0.6$  (línea discontinua de trazo corto) en función de la fracción de empaquetamiento. Es evidente la disminución de  $A_H^{\text{res}}$  (o  $A_0^{\text{res}}$ ) al disminuir  $x_t$ .

Analicemos ahora el término  $A_1$  según se obtiene de la teoría de perturbaciones de mezclas del apartado 5.2. Los resultados se presentan en la Tabla 5.16. Hemos definido  $A_1^{\text{BA}}$  como:

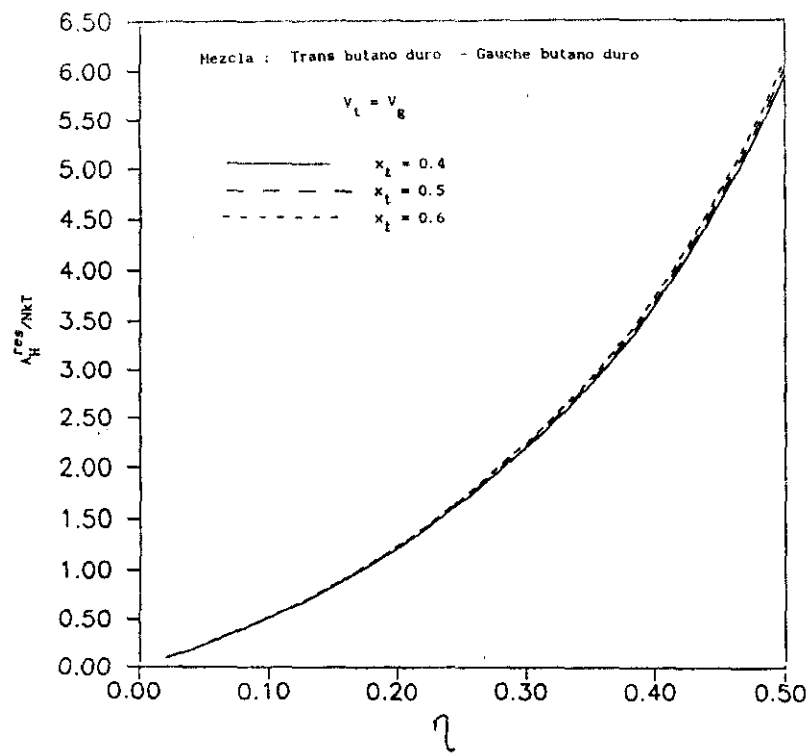


Figura 5.6

$$A_1^{\lambda\lambda} / N = n/2 \int u_1^{\lambda\lambda}(1,2) g_0^{\lambda\lambda}(1,2) d1 d2 \quad (5.64)$$

Concentremos primeramente en los resultados que se obtienen de la aplicación directa de la teoría formulada en la sección 5.2. Vemos en la Tabla 5.16 (ver  $A_1/NkT$ ) que en este caso la energía libre disminuye al aumentar  $x_g$  tanto a densidades intermedias ( $n^*=0.20$ ) como a densidades altas ( $n^*=0.32$ ). El efecto es muy pequeño a densidades intermedias y algo más notorio a densidades altas. De acuerdo a los resultados de la Tabla 5.16, las fuerzas dispersivas estabilizan la forma gauche con respecto a la forma trans. Aunque esto es lo que se desprende de manera inequívoca de los resultados de  $A_1/NkT$  de la Tabla 5.16 sospechamos que esta conclusión es errónea. Daremos a continuación dos argumentos que sostienen esta sospecha:

- Las simulaciones de Almaraz y colaboradores<sup>25</sup> y de Brown y Clarke<sup>26</sup> muestran que las fuerzas dispersivas favorecen la forma trans respecto a la gauche. Los resultados de la Tabla 5.16 no concuerdan con este hecho "pseudoexperimental" y esto indica que probablemente son erróneos.
- En el capítulo 3 comprobamos una a una todas las aproximaciones de la teoría para sustancias puras. Vimos que el error fundamental en sustancias puras se comete en la determinación de  $A_1$ . Mientras que la teoría da muy buenos resultados para  $A_1$  a bajas densidades, a densidades altas la teoría da valores superiores a los exactos y la magnitud del error aumenta linealmente con la fracción de empaquetamiento  $\eta$  y con la anisotropía del modelo medida por el parámetro  $\alpha$  como se ilustra en la figura 3.18. Las reglas de Boublik de un fluido (ver ecuaciones 5.18-5.20) permiten aproximar una mezcla de moléculas caracterizadas cada una de ellas por un  $\alpha_i$  y un  $V_i$ , a un sistema puro de moléculas caracterizadas por un  $\alpha$  y un  $V$ . La ecuación empírica (3.57) permite estimar el error cometido en la determinación de  $A_1$  una vez conocidos  $\alpha$  y  $V$ . Podemos por lo tanto corregir, de un modo empírico el valor estimado de  $A_1$ . En la Tabla 3.16 mostramos el valor de  $A_1$  corregido de este modo ( $A_1^{IPT}$ ). Vemos como ahora la forma trans se ve estabilizada con respecto a la forma gauche puesto que el valor de  $A_1^{IPT}$  disminuye al aumentar  $x_t$ . Por lo tanto las fuerzas dispersivas estabilizan la forma

Tabla 5.16

Valor de  $A_1/NkT$  desglosado por contribuciones para la mezcla trans-gauche butano (Kihara)  $L^* = 0.4264$ ,  $T^* = 0.59$  (300K).

También mostramos los valores que se obtienen con la teoría de perturbaciones mejorada IPT a partir de la ec(3.57) corrigiendo el valor de  $A_1$  según la fracción de empaquetamiento de la mezcla y un  $\alpha$  equivalente dado por la ec(5.18) según se explica en el texto.

$n^* = 0.20$					
	$A_1^{tt}/NkT$	$A_1^{tg}/NkT$	$A_1^{gg}/NkT$	$A_1/NkT$	$A_1^{IPT}/NkT$
$x_t = 0.50$	-5.0510	-5.0208	-4.9935	-5.0215	-5.3508
$x_t = 0.65$	-5.0418	-5.0112	-4.9835	-5.0207	-5.3650

$n^* = 0.32$					
	$A_1^{tt}/NkT$	$A_1^{tg}/NkT$	$A_1^{gg}/NkT$	$A_1/NkT$	$A_1^{IPT}/NkT$
$x_t = 0.50$	-8.8519	-8.8801	-8.9216	-8.8834	-10.0990
$x_t = 0.65$	-8.8318	-8.8548	-8.8905	-8.8495	-10.1197

trans. Esto está de acuerdo con lo observado en simulaciones del butano, y por otra parte es coherente con lo que conocemos sobre las deficiencias sistemáticas de la teoría. La evidencia definitiva de que el término  $A_1$  disminuye a cada densidad y temperatura al aumentar  $x_t$ , solo se puede obtener realizando simulaciones del sistema de referencia WCA generalizado de la mezcla de trans y gauche butano de Kihara y evaluando en la simulación  $A_1$  exactamente. Estas simulaciones están por el momento más allá de nuestras posibilidades. Con todo, creemos que los resultados que se muestran de  $A_1^{IPT}$  para el butano son cualitativamente correctos.

A continuación evaluaremos el equilibrio conformacional del butano calculando el mínimo de la expresión (5.63). Lo realizaremos a 300 K, y utilizando el potencial RB para representar la rotación interna.  $D^*$  vale entonces 1.3115. Utilizaremos un modelo con  $L^* = 0.4264$ ,  $c/k = 508.47$  K,  $c = 3.6116$  Å. Se utilizó la ecuación de Boublik y teoría de un fluido para el sistema de referencia (ver sección 5.2). Como los volúmenes de las formas trans y gauche son muy similares las ecuaciones (5.21) y (5.22)

proporcionan resultados casi idénticos. Se ha evaluado  $A'$  a cada  $T$  y  $n$  para 30 valores de  $x_t$  con un salto 0.005. Los resultados se muestran en la Tabla 5.17 para el sistema repulsivo WCA generalizado y para el potencial total.

Vemos en la Tabla 5.17 que el aumento de la densidad provoca un aumento en la fracción molar de la forma gauche. En el sistema WCA repulsivo el cambio conformacional debido a la densidad es mucho más importante que en el sistema de Kihara. De hecho este cambio conformacional es pequeño para el potencial de Kihara, siendo nulo a densidades intermedias, y del orden del 5%.

Tabla 5.17			
Equilibrio conformacional del butano determinado mediante minimización a cada $n$ y $T$ de la energía libre de Helmholtz. La contribución residual se calcula mediante teoría de perturbaciones para la mezcla trans y gauche. El potencial intermolecular es el de Kihara. $L=0.4264, T=0.59, T=300\text{ K}, n = n^3 \sigma$ .			
$n$	Gas ideal	WCA repulsivo	Kihara
0.20	0.65	0.625	0.65
0.32	0.65	0.580	0.615

a densidades elevadas. Esto está en buena concordancia con los resultados de simulación de modelos similares<sup>25,26</sup> y con estudios experimentales en fase líquida del equilibrio conformacional<sup>30</sup>.

## REFERENCIAS

- [1] J. Fischer y S. Lago, *J. Chem. Phys.*, **78**, 5750, (1983)
- [2] K. C. Mo y K. E. Gubbins, *Chem. Phys. Lett.*, **27**, 144, (1974)
- [3] T. Boublik y I. Nezbeda, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **51**, 2301, (1986).
- [4] T. Boublik, *Pure Appl. Chem.*, **61**, 993, (1989)
- [5] T. Boublik, *Coll. Cze. Chem. Commun.*, **48**, 192, (1983)
- [6] J. S. Rowlinson y F. L. Swinton, " *Liquids and liquid mixtures* ", tercera edición, Butterworth, Londres, (1982)
- [7] H. Conroy, *J. Chem. Phys.*, **47**, 5307, (1967)
- [8] S. Labík, A. Malíjevský y P. Vonka, *Mol. Phys.*, **56**, 709, (1985)
- [9] S. Lago y C. Vega, *Comput. Chem.*, **12**, 343, (1988)
- [10] M. Díaz Peña, C. Pando, J. A. R. Renuncio, *J. Chem. Phys.*, **76**, 325, (1982)
- [11] F. Kohler, *Monatsh. Chem.*, **88**, 857, (1957)
- [12] H. Margenau y N. R. Kestner, " *Theory of Intermolecular Forces* ", Pergamon Press, London, (1969)
- [13] S. Lago y T. Boublik, *Coll. Czech. Commun.*, **45**, 3051, (1980)
- [14] T. Boublik, *J. Phys. Chem.*, **92**, 2629, (1988)
- [15] M. Bohn, J. Fischer y F. Kohler, *Fluid Phase Equil.*, **31**, 233, (1986)
- [16] M. Bohn, S. Lago, J. Fischer y F. Kohler, *Fluid Phase Equil.*, **23**, 137, (1985)
- [17] M. Bohn, R. Lustig, J. Fischer y F. Kohler, *Molec. Phys.*,
- [18] J. Fischer, R. Lustig, H. Breitenfelder-Manske y W. Lemming, *Molec. Phys.*, **52**, 485, (1984)
- [19] M. J. Hiza, W. M. Haynes y W. R. Parrish, *J. Chem. Thermodynamics*, **9**, 873, (1977)
- [20] O. Redlich y A. Kister, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 345, (1948)
- [21] P. J. Flory, " *Statistical Mechanics of Chain Molecules* ", Wiley, (1969)
- [22] R. A. Scott y H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3054, (1966)
- [23] K. Raghauachari, *J. Chem. Phys.*, **81**, 1383, (1984)
- [24] H. D. Stidham y J. R. Daring, *Spectrochim. Acta*, **A42**, 105, (1986)
- [25] N. G. Almaraz, E. Enciso, J. Alonso, F. J. Bermejo y M. Alvarez, *Molec. Phys.*, **70**, 3, (1990)
- [26] D. Brown y J. H. R. Clarke, *J. Chem. Phys.*, **92**, 3062, (1990)
- [27] J. P. Ryckaert y A. Bellemans, *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **66**, 95, (1978)
- [28] B. A. Younglove y J. F. Ely, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **16**, 577, (1987)

- [29] J. H. Dymond i J. A. Choliński, A. Szefrański i D. Wyrzykowska-Stankiewicz, *Fluid Phase Equil.*, **27**, 1, (1986)
- [30] A. Habenschuss i A. H. Narten, *J. Chem. Phys.*, **91**, 4299, (1989)



## RESUMEN Y CONCLUSIONES

En este trabajo hemos abordado el problema de la determinación teórica de propiedades termodinámicas de fluidos reales moleculares no polares utilizando la Termodinámica Estadística. Para tal fin hemos utilizado y desarrollado una Teoría de Perturbaciones para líquidos moleculares, y la hemos aplicado a diversas sustancias suponiendo que el potencial par es aditivo y utilizando el potencial de Kihara para describir la interacción molecular.

En una primera parte del estudio, hemos analizado la capacidad del potencial de Kihara como potencial par efectivo para diversas sustancias reales. Para dicho estudio hemos realizado simulaciones, tanto por Monte Carlo (MC) como por Dinámica Molecular (MD), de diversos modelos de Kihara. Puesto que es la primera vez que se realizan simulaciones para el potencial de Kihara, tanto por MC como por MD, hemos descrito con detalle las particularidades que presenta la simulación de esta clase de fluidos. En concreto hemos elegido tres sustancias diferentes, nitrógeno, propano y dióxido de carbono para comprobar si el potencial de Kihara es capaz de describir el comportamiento pVT y energético de la fase líquida. Tras ajustar los parámetros de interacción molecular  $\epsilon$  y  $\sigma$  con los resultados de las simulaciones hemos comprobado como el potencial de Kihara proporciona una buena descripción del comportamiento termodinámico de estas tres sustancias en fase líquida. Los resultados termodinámicos obtenidos no han sido en absoluto inferiores a los que se obtienen con el modelo site-site, y en el caso del propano hemos comprobado como el potencial de Kihara concuerda mejor que el potencial site-site con cálculos ab-initio del potencial intermolecular. No obstante hemos comprobado como los parámetros de potencial capaces de describir el comportamiento de la fase líquida no son capaces de describir el comportamiento de la fase gaseosa determinado fundamentalmente por el segundo coeficiente del virial. Esto indica que hemos determinado un potencial par efectivo para el líquido y no el verdadero potencial par. Una correcta y simultánea descripción de las fases líquida y gaseosa conlleva la utilización del potencial de tres cuerpos unido al verdadero potencial par, y este último puede determinarse a partir de los valores del segundo coeficiente del virial.

A continuación en el capítulo 3 , hemos desarrollado una teoría de perturbaciones para líquidos moleculares que utiliza la descomposición WCA del potencial intermolecular . Las innovaciones de este esquema frente al previamente propuesto por Padilla y Lago son :

- a) El esquema propuesto puede aplicarse a cualquier geometría molecular y no exclusivamente a modelos lineales.
- b) Determinación del diámetro duro del cuerpo duro equivalente anulando el primer término del desarrollo BLIP , lo que mejora mucho la descripción del sistema de referencia frente al tratamiento previo que utilizaba la receta simple pero ineficiente de Barker - Henderson.
- c) Utilización de la RHNC para la resolución de la OZ del potencial RAM .
- d) Definición generalizada de  $\alpha$  basada en el segundo coeficiente del virial en lugar de en consideraciones geométricas.
- e) Inclusión del término de perturbaciones de segundo orden lo que mejora mucho los resultados a densidades intermedias .

Puesto que la teoría hace uso de la aproximación RAM hemos realizado simulaciones (MC) del potencial esférico RAM correspondiente a varios modelos de diferente anisotropía y hemos comparado los resultados estructurales del MC con los resultados que se obtienen de la resolución de la OZ, utilizando las relaciones de cierre PY o RHNC . A continuación hemos realizado simulaciones, del sistema de referencia tipo WCA molecular, puesto que si se utiliza el potencial de Kihara, el sistema de referencia WCA generalizado tiene una sencilla definición . Estas simulaciones nos han permitido detectar con claridad los errores y aciertos del esquema de perturbaciones utilizado . Hemos analizado los tres primeros términos del desarrollo de perturbaciones  $A_0$ ,  $A_1$  ,  $A_2$  . Para el término  $A_0$  hemos analizado dos posibles alternativas , la proporcionada por ecuaciones de estado (EOS) empíricas de cuerpos duros y la que se basa en análisis de coeficientes del virial . Para este último enfoque ha sido necesaria la determinación de los cinco primeros coeficientes del virial de modelos duros de varias geometrías . Tras el análisis de  $A_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$  se ha puesto de manifiesto cual es la principal deficiencia de la teoría y se ha comprobado que el término más afectado

por este error es  $A_1$  . Hemos propuesto una mejora empírica en la determinación de  $A_1$  y hemos comparado los resultados de la teoría mejorada de este modo con los obtenidos por Boublik con otra teoría que era , hasta la aparición de la descrita en esta memoria, la más precisa para el modelo de Kihara.

En el capítulo 4 , hemos aplicado el esquema de perturbaciones propuesto en el capítulo 3 a fluidos moleculares no polares como etano , propano , ciclo-propano , iso-butano, ozono , benceno , 2-butino y butano. Siempre hemos utilizado el potencial de Kihara para describir las interacciones intermoleculares , puesto que los resultados de simulación del capítulo 2 han demostrado que es un buen potencial par efectivo. Para todos ellos hemos determinado el equilibrio líquido-vapor tratando la fase líquida mediante teoría de perturbaciones y la fase gaseosa mediante el segundo coeficiente del virial . Las propiedades obtenidas han sido : densidades ortobáricas, presiones de vapor , densidades del gas en equilibrio con el líquido , entalpía de vaporización y segundo coeficiente del virial. En la rama líquida hemos determinado también energía interna, entalpía , presión , entropía y energías libres de Gibbs y de Helmholtz. Los resultados obtenidos para todas las sustancias citadas , se presentaron en forma de Tablas o figuras en el capítulo 4 . Los parámetros de interacción molecular se han hallado mediante ajuste de los resultados teóricos a los experimentales para una temperatura de la curva de coexistencia líquido-vapor . Hemos comparado , en el caso del propano los parámetros de potencial que se obtienen mediante la teoría con los que se obtienen mediante la simulación . El butano se ha tratado como una sustancia pura, bien como la forma trans-butano pura o como la forma gauche-butano pura y se comparan las diferencias en la curva de coexistencia de ambos conformeros .

En el capítulo 5 hemos extendido la teoría descrita en el capítulo 3 a mezclas y se ha aplicado a mezclas de moléculas que interaccionan según un potencial de Kihara . Hemos estudiado un total de 10 mezclas , entre las que se incluyen algunas que no han sido nunca estudiadas de manera rigurosa por teoría de perturbaciones como son todas las que incluyen propano , iso-butano o benceno . Las magnitudes determinadas teóricamente han sido la entalpía de exceso  $H^E$  , el volumen de exceso  $V^E$  y la energía

libre de Gibbs de exceso  $G^E$  a presión nula , utilizando siempre las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot para la interacción entre especies químicas diferentes . Para las mezclas más sencillas hemos comparado los resultados de esta memoria con los obtenidos por Boublik con el mismo modelo de potencial pero diferente teoría. A continuación, hemos comparado nuestros resultados de mezclas de Kihara con los obtenidos por Bohn y colaboradores , quienes han utilizado un esquema teórico muy similar pero lo han aplicado al modelo site-site. Hemos analizado el hábito de las funciones de exceso como función de la composición , y el efecto del parámetro energético de la regla de combinación de Lorentz-Berthelot sobre las propiedades de exceso. Finalmente hemos abordado el estudio del butano en estado líquido , tratándolo como una mezcla de isómeros trans-butano y gauche-butano en equilibrio químico . Hemos analizado la contribución de las fuerzas intermoleculares en fase líquida a la modificación de las fracciones molares de equilibrio de las formas trans y gauche del butano respecto a un gas ideal , prestando especial atención al papel que juegan las fuerzas repulsivas y las fuerzas atractivas en el desplazamiento de dicho equilibrio.

Finalmente , se han resuelto algunos problemas matemáticos necesarios en el desarrollo de la Termodinámica Estadística de fluidos de Kihara . Así por ejemplo , en el Apéndice B mostramos un algoritmo de cálculo de mínimas distancias entre varillas de la misma o diferente longitud que resulta realmente eficiente desde un punto de vista computacional. Este algoritmo supera con creces los previamente propuestos por nosotros mismos para resolver este problema . También hemos resuelto analíticamente la determinación de la superficie y volumen del modelo angular constituido por dos esferocilindros fundidos según se ilustra en el Apéndice E.

Como consecuencia de los resultados presentados en esta memoria podemos presentar las siguientes conclusiones .

1. El potencial de Kihara constituye un buen potencial par efectivo de sustancias reales en fase líquida como lo demuestran los resultados obtenidos mediante simulación por MC y MD para el nitrógeno, propano y

dióxido de carbono. Los parámetros del potencial intermolecular pueden determinarse fácilmente a partir de los resultados de simulación. Los resultados termodinámicos obtenidos son comparables a los que se obtienen utilizando el modelo de potencial site-site. Sin embargo, como en este último potencial, no es posible una descripción simultánea y correcta de las propiedades termodinámicas en las fases líquida y gaseosa utilizando potenciales pares efectivos.

2. Las simulaciones de modelos de Kihara, tanto por Monte Carlo como por Dinámica Molecular pueden llevarse a cabo con facilidad, y las dificultades son menores a las que conlleva la simulación de modelos moleculares site-site.

3. Para potenciales esféricos repulsivos blandos, que se obtienen mediante promedios RAM de sistemas anisótropos duros o repulsivos, la relación de cierre RHNC de la ecuación OZ proporciona valores de la función de correlación par que concuerdan perfectamente con los resultados de simulación del potencial RAM. La relación de cierre PY funciona siempre bien a densidades intermedias, pero a densidades altas falla cuando el potencial RAM repulsivo se torna muy blando, o lo que es equivalente, cuando el sistema para el que se halla el promedio RAM es muy anisótropo.

4. Aunque PY es inferior a RHNC en la descripción de la estructura del potencial esférico RAM, cuando se usa junto a la aproximación RAM de orden cero para la función de correlación indirecta, entonces PY da mejores resultados para la estructura del sistema de referencia anisótropo debido a una cancelación fortuita de errores.

5. La teoría de perturbaciones propuesta describe correctamente las propiedades termodinámicas del sistema de referencia, puesto que concuerda perfectamente con los resultados de simulación y da también valores razonables del término de perturbaciones de segundo orden  $A_2$ .

6. El principal defecto de la teoría de perturbaciones propuesta es que se desprecia la dependencia orientacional en la función de correlación indirecta. Esto provoca que los valores determinados teóricamente del primer término de perturbaciones  $A_1$  sean sistemáticamente mayores que los valores obtenidos mediante simulación del sistema de referencia. El error en  $A_1$  crece linealmente con la fracción de empaquetamiento y con la anisotropía del modelo, determinada

por el parámetro de no esfericidad  $\alpha$  .

7. Una corrección empírica de  $A_2$  proporciona una descripción muy precisa del comportamiento termodinámico de fluidos de Kihara . La teoría corregida de este modo resulta superior a la desarrollada por Boublík que era hasta el momento la más precisa para esta clase de fluidos .

8. La teoría de perturbaciones desarrollada , utilizando el potencial de Kihara como potencial par efectivo, proporciona una descripción muy buena del equilibrio líquido-vapor de fluidos reales no polares tales como etano, propano, iso-butano, ozono, ciclo-propano, 2-butino , benceno o butano. La aplicación práctica e industrial es por lo tanto inmediata. La teoría puede aplicarse a cualquier geometría molecular .

9. La teoría de perturbaciones propuesta se ha extendido a mezclas. Para las diez mezclas binarias estudiadas los valores calculados de las propiedades de exceso concuerdan muy bien con los valores experimentales, tomando los parámetros de interacción de nuestro estudio de sustancias puras y utilizando la regla de combinación de Lorentz-Berthelot. Esto resulta de gran interés para las aplicaciones prácticas .

10. El equilibrio conformacional del butano puede estudiarse considerándolo como una mezcla de los isómeros trans-butano y gauche-butano , en la que estas dos especies se hallan en equilibrio químico . Las fuerzas repulsivas favorecen en fase líquida un aumento en la fracción molar del isómero gauche con respecto al gas ideal . Las fuerzas atractivas por el contrario favorecen un aumento de la fracción molar del isómero trans con respecto al gas ideal. El balance neto de estos dos efectos es muy delicado pues requiere una gran precisión numérica en la determinación de los dos primeros términos de perturbación. Nuestros resultados sugieren un aumento pequeño en la fracción molar del isómero gauche en fase líquida .

## APENDICES

## APENDICE A : GEOMETRIA CONVEXA

Un cuerpo convexo es aquel en el que toda línea recta que conecta dos puntos situados en el cuerpo, esta totalmente contenida en dicho cuerpo. Se llama plano soporte al plano tangente a la superficie en un punto de esta. La dirección del plano soporte puede caracterizarse por un vector unidad perpendicular al plano. Denominaremos  $\mu$  a dicho vector que puede caracterizarse por sus ángulos polares  $\theta$  y  $\phi$  respecto al sistema de ejes del laboratorio, por lo que lo escribiremos como  $\mu(\theta, \phi)$ . Un cuerpo convexo  $c$  presenta una característica fundamental que consiste en que para cada  $\mu(\theta, \phi)$  existe un único punto de la superficie cuyo plano soporte sea precisamente  $\mu(\theta, \phi)$ . El vector  $r_c(\theta, \phi)$  es un vector que va desde un punto de referencia arbitrario  $O$  en el interior del cuerpo  $c$  hasta el punto de la superficie de cuyo plano soporte está caracterizado por  $\mu(\theta, \phi)$  (ver figura A.1). El radio medio de curvatura  $R_c$ , la superficie  $S_c$  y el volumen  $V_c$  del cuerpo convexo  $c$  se escriben fácilmente entonces en términos de  $r_c(\theta, \phi)$  como<sup>1</sup>:

$$R_c = \int (r_c \cdot \mu) \sin\theta \, d\theta \, d\phi / (4\pi) \quad (A.1)$$

$$S_c = \int \mu \cdot \left( \frac{\partial r_c}{\partial \theta} \times \frac{\partial r_c}{\partial \phi} \right) d\theta \, d\phi \quad (A.2)$$

$$V_c = \frac{1}{3} \int r_c \cdot \left( \frac{\partial r_c}{\partial \theta} \times \frac{\partial r_c}{\partial \phi} \right) d\theta \, d\phi \quad (A.3)$$

Si  $c$  es un cuerpo convexo, podemos obtener un nuevo cuerpo convexo que denominaremos  $c+p$  (suma de Minkovskii) sumando un vector ( $p \mu(\theta, \phi)$ ) a cada vector  $r_c(\theta, \phi)$ . Las magnitudes fundamentales del cuerpo  $c+p$ ,  $R_{c+p}$ ,  $S_{c+p}$ ,  $V_{c+p}$ , pueden obtenerse a partir de las de  $c$  según<sup>1</sup>:

$$R_{c+p} = R_c + p \quad (A.4)$$

$$S_{c+p} = S_c + 8\pi R_c p + 4\pi p^2 \quad (A.5)$$

$$V_{c+p} = V_c + S_c p + 4\pi R_c p^2 + 4\pi p^3 / 3 \quad (A.6)$$



Las ecuaciones (A.4-A.6) reciben el nombre de relaciones de Steiner. Definamos ahora el cuerpo  $c+p+d$  como el que define el punto de referencia del cuerpo  $d$  cuando gira en torno al cuerpo  $c$  manteniendo la mínima distancia entre ellos constante e igual a  $\rho$  y manteniendo constante también la orientación relativa  $\omega_{cd}$ . El cuerpo que se obtiene de este modo es también un cuerpo convexo cuyas magnitudes fundamentales dependen de la orientación relativa  $\omega_{cd}$ . Si promediamos el valor del radio medio de curvatura, la superficie y el volumen del cuerpo  $c+p+d$  sobre todas las orientaciones relativas entonces obtenemos<sup>1</sup>:

$$R_{c+p+d} = R_c + R_d + \rho \quad (A.7)$$

$$S_{c+p+d} = S_c + S_d + 8\pi R_c R_d + 8\pi (R_c + R_d) \rho + 4\pi \rho^2 \quad (A.8)$$

$$V_{c+p+d} = V_c + V_d + S_c R_d + S_d R_c + (S_c + S_d + 8\pi R_c R_d) \rho + 4\pi (R_c + R_d) \rho^2 + 4\pi \rho^3 / 3 \quad (A.9)$$

La deducción de las ecuaciones (A.7-A.9) se efectúa realizando el cambio de coordenadas  $r_{c+p+d}$  a  $(\theta, \phi, \rho)$  según la expresión (ver figura 1.4 del capítulo 1):

$$r_{c+p+d} = r_c(\theta, \phi) + \rho \mu(\theta, \phi) - r_d(\theta, \phi, \omega_{cd}) \quad (A.10)$$

sustituyendo  $r_c$  por  $r_{c+p+d}$  en las ecuaciones (A.1-A.3) e integrando respecto a  $\omega_{cd}$ . Así por ejemplo  $S_{c+p+d}$  se obtiene según:

$$S_{c+p+d} = \int \mu(\theta, \phi) \cdot \left( \frac{\partial r_{c+p+d}}{\partial \theta} \times \frac{\partial r_{c+p+d}}{\partial \phi} \right) d\theta d\phi d\omega_{cd} \quad (A.11)$$

A continuación presentamos en la Tabla A.1 las magnitudes  $R$ ,  $S$  y  $V$  de algunos cuerpos convexos<sup>2,3</sup>.

Tabla A.1

Magnitudes fundamentales R,S,V de algunos cuerpos convexos .

$\ell$  es la longitud de la varilla . Para el triángulo equilátero o para el hexágono  $\ell$  es la longitud del lado . El espesor del cuerpo se representa por  $\sigma$  y definimos  $L^*$  como  $L^* = \ell/\sigma$

Cuerpo	R	S	V
Punto	0	0	0
Varilla	$\ell/4$	0	0
Esfera	$\sigma/2$	$\pi\sigma^2$	$\pi\sigma^3/6$
Esferocilindro prolato	$(L^*+2)\sigma/4$	$\pi\sigma^2(1+L^*)$	$\pi\sigma^3(1+1.5L^*)/6$
Triángulo equilátero	$\ell/4 (3/2)^{1/2}$	$\ell^2 (3/2)^{1/2}$	0
Hexágono	$0.75 \ell$	$\ell^2 3 (3)^{1/2}$	0

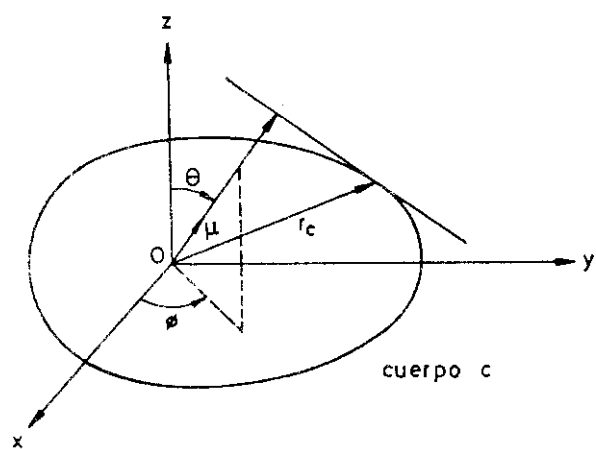


Figura A.1

## APENDICE B : ALGORITMO DE CALCULO DE DISTANCIAS MINIMAS ENTRE VARILLAS

En esta sección presentaremos el algoritmo de cálculo de distancias mínimas utilizado en esta memoria . Este nuevo algoritmo resulta unas 4 veces más rápido que los propuestos anteriormente por nosotros mismos<sup>4,5</sup>. Comenzaremos describiendo el algoritmo del cálculo de la distancia mínima  $\rho$  para varillas de la misma longitud y lo extenderemos posteriormente a varillas de longitud diferente.

Sea  $r$  el vector que conecta dos puntos arbitrarios entre las rectas 1 y 2 . La recta 1 que es la que contiene a la varilla 1 y la recta 2 que es la que contiene a la varilla 2 . Este vector  $r$  puede escribirse como :

$$r = r_{12} + \mu u_2 - \lambda u_1 \quad (B.1)$$

donde  $u_1, u_2$  son vectores unitarios en la dirección de las rectas 1 y 2 respectivamente ,  $r_{12}$  es el vector que conecta el centro de la varilla 1 ( $r_1$ ) con el centro de la varilla 2 ( $r_2$ ) y  $\mu$  y  $\lambda$  son dos parámetros arbitrarios que toman valores en el intervalo  $(-\infty, \infty)$  (ver figura B.1.a). Si  $\ell$  es la longitud de las varillas entonces el vector  $r$  enlaza dos puntos de las varillas 1 y 2 si  $\mu$  está en el intervalo cerrado  $[-\ell/2, \ell/2]$  y  $\lambda$  está en el intervalo cerrado  $[-\ell/2, \ell/2]$  . Por lo tanto el cálculo de la distancia mínima entre dos varillas consiste en hallar el mínimo absoluto respecto de las variables  $\mu$  y  $\lambda$  del módulo del vector  $r$  de la ec.(B.1) en el dominio  $\mu = [-\ell/2, \ell/2]$  ,  $\lambda = [-\ell/2, \ell/2]$ . Si representamos en el eje  $x$  los valores de  $\lambda$  y en el eje  $y$  los de  $\mu$  , entonces el dominio  $\mu = [-\ell/2, \ell/2]$  ,  $\lambda = [-\ell/2, \ell/2]$  representa un cuadrado (incluidos sus bordes ) en esta representación (ver figura B.1.b) . En la figura B.1.b cada punto del plano  $\lambda, \mu$  representa un punto de la recta 1 y otro de la recta 2

Los mínimos de la función  $|r|$  y de la función  $r^2$  son idénticos . Por simplicidad matemática calcularemos el mínimo de  $r^2$  .  $r^2$  viene dado por :

$$r^2 = r_{12}^2 + \mu^2 + \lambda^2 + 2 \mu r_{12} \cdot u_2 - 2 \lambda r_{12} \cdot u_1 - 2 \lambda \mu u_1 \cdot u_2 \quad (B.2)$$

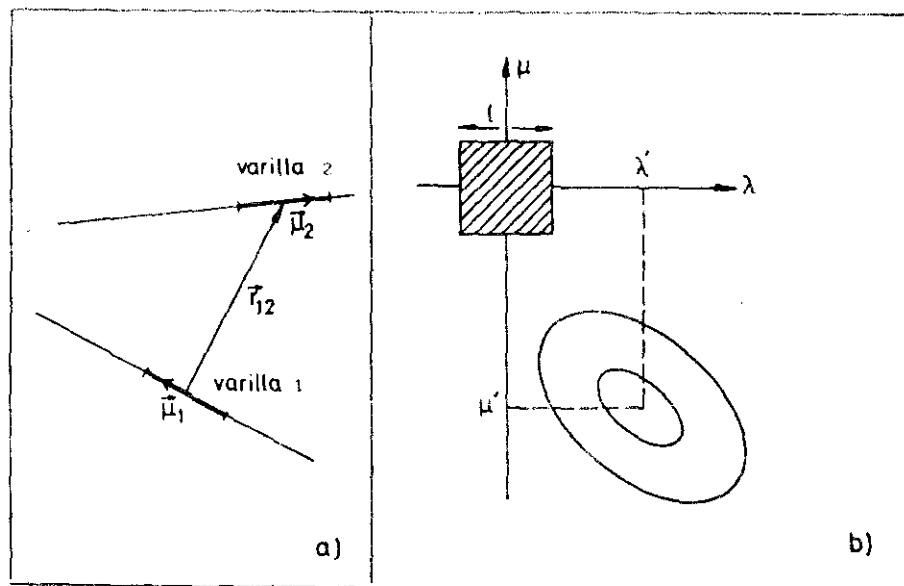


Figura B.1

La distancia mínima entre las dos rectas puede calcularse igualando a cero las derivadas de la ecuación (B.2) respecto a  $\lambda$  y  $\mu$ . Los valores de  $\lambda$  y  $\mu$  que hacen mínima la distancia entre las dos rectas y que denominaremos  $\lambda'$  y  $\mu'$  son entonces :

$$\lambda' = \frac{(r_{12} \cdot u_1) - (u_1 \cdot u_2) (r_{12} \cdot u_2)}{(1 - (u_1 \cdot u_2)^2)} \quad (B.3)$$

$$\mu' = \frac{-(r_{12} \cdot u_2) + (u_1 \cdot u_2) (r_{12} \cdot u_1)}{(1 - (u_1 \cdot u_2)^2)} \quad (B.4)$$

Sustituyendo estos valores de  $\lambda'$  y  $\mu'$  en la ecuación (B.2) obtendremos el cuadrado de la distancia mínima entre las rectas 1 y 2. Si el punto  $(\lambda', \mu')$  pertenece al cuadrado que representa a las dos varillas (ver figura B.1.b) entonces, la mínima distancia entre las varillas  $\rho$  es idéntica a la mínima distancia entre las rectas 1 y 2 y por lo tanto el problema del cálculo de  $\rho$  está resuelto. Cuando el punto  $(\lambda', \mu')$  no pertenece a dicho cuadrado entonces la discusión desarrollada a continuación acerca de su posición en el plano  $\lambda, \mu$  permite dilucidar donde se halla la mínima distancia entre las varillas  $\rho$ .

El interior del cuadrado de la figura B.1.b representa puntos interiores de las varillas 1 y 2. Los lados del cuadrado representan un punto interior de una varilla y un extremo de la otra varilla. Por último los vértices del cuadrado representan un extremo de una varilla y otro extremo de la otra varilla. Estudiemos a continuación las "curvas de nivel" de la ecuación (B.2) igualando el valor de  $r^2$  a un valor constante  $d^2$ . La ecuación (B.2) queda entonces:

$$\lambda^2 - 2 \lambda \mu u_1 \cdot u_2 + \mu^2 - 2 \lambda r_{12} \cdot u_1 + 2 \mu r_{12} \cdot u_2 + (r_{12}^2 - d^2) = 0 \quad (B.5)$$

La ecuación general de una cónica en el plano  $x_1, x_2$  viene dada por<sup>6</sup>:

$$a x_1^2 + b x_1 x_2 + c x_2^2 + d x_1 + e x_2 + f = 0 \quad (B.6)$$

Por lo que, en nuestro caso tenemos :

$$\begin{array}{lll} a=1 & b=-2 u_1 \cdot u_2 & c=1 \\ d=-2 r_{12} \cdot u_1 & e=2 r_{12} \cdot u_2 & f=(r_{12}^2 - d^2) \end{array} \quad (B.7)$$

Para conocer qué tipo de cónica tenemos , elipse , parábola o hipérbola necesitamos conocer el producto de los valores propios  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$  de la matriz<sup>6</sup>

$$\begin{pmatrix} a & b/2 \\ b/2 & c \end{pmatrix} \quad (\text{B.8})$$

que viene dado por :

$$\epsilon_1 \epsilon_2 = 1/4 \cdot (4ac - b^2) \quad (\text{B.9})$$

tras sustituir los valores de a,b,c de (B.7) en la ec.(B.9) obtenemos :

$$\epsilon_1 \epsilon_2 = (1 + (u_1, u_2)^2) > 0 \quad (\text{B.10})$$

Puesto que el producto de  $\epsilon_1 \epsilon_2$  es mayor que cero la ecuación (B.5) define una elipse . El punto donde se cruzan los dos semiejes principales de esta elipse tiene de coordenadas  $(\lambda', \mu')$  y es evidentemente el centro de la elipse . Calcularemos a continuación la dirección de los dos semiejes principales de esta elipse. La dirección de los semiejes principales puede calcularse a partir de los vectores propios de la matriz definida en (B.8).<sup>6</sup> Puede demostrarse con facilidad que los dos vectores propios de (B.8) llevan las direcciones de las bisectrices de los ejes  $\lambda$  y  $\mu$  independientemente del valor de b ( es decir independientemente de la orientación relativa de las rectas 1 y 2). Sin embargo la excentricidad , y el valor de los semiejes principales de la elipse si que dependen de la orientación relativa entre las rectas. Las curvas de nivel de la función (B.2) son por tanto elipses , centradas en  $(\lambda', \mu')$  y cuyos semiejes principales forman un ángulo de 45 grados con los ejes  $\lambda$  y  $\mu$  ( según se ilustran en la figura B.1 b) .

El hecho de que las curvas de nivel forman elipses cuyos semiejes forman 45 grados con los ejes  $\lambda$  y  $\mu$  permite dividir el plano  $\lambda, \mu$  en 4 zonas diferentes y asignar un lado del cuadrado a cada zona según se ilustra en la figura B.2. Supongamos que el punto  $(\lambda', \mu')$  cae en la zona 3. Entonces puesto que los semiejes principales de las elipses que determinan las curvas de nivel forman un ángulo de 45 grados con los ejes

$\lambda$  y  $\mu$  la primera curva de nivel que interseca el cuadrado que define las varillas 1 y 2 debe hacerlo necesariamente en el lado 3. Esto es así independientemente de la excentricidad de estas elipses. Este punto de intersección, contenido en el lado 3, define las coordenadas del punto P de la varilla 1 y del punto P' de la varilla 2 que hacen mínima la distancia entre las varillas, cuyo valor  $\rho$  es el que buscamos. Del mismo modo si  $(\lambda', \mu')$  cae en la zona 1, entonces un razonamiento análogo nos conduce a la conclusión de que la distancia mínima entre las varillas se da entre un par de puntos de estas representados por un punto del lado 1 en el plano  $\lambda, \mu$ .

En la figura B.3 mostramos con puntos negros diferentes ejemplos de los valores de  $(\lambda', \mu')$  obtenidos para diferentes distancias entre los centros de las varillas ( $|r_{12}|$ ) y orientaciones relativas  $u_{12}$  conectados por una línea recta al punto del cuadrado que produce la mínima distancia entre las varillas  $\rho$ . La forma de determinar esta línea recta se describe en el siguiente párrafo. Vemos como si  $(\lambda', \mu')$  cae en la zona 1,  $\rho$  se da entre dos puntos de las varillas representados por un punto del lado 1 en el plano  $\lambda, \mu$ . Esta conclusión es la que permite que nuestro nuevo algoritmo sea unas cuatro veces más eficiente que los otros dos previamente propuestos, pues en ellos, en la práctica, buscábamos  $\rho$  en los cuatro lados del cuadrado, mientras que ahora lo haremos solo en uno.

Para determinar las líneas rectas del tipo III' supongamos entonces que  $(\lambda', \mu')$  cae en la zona 3. Por los razonamientos del párrafo anterior la mínima distancia entre las varillas  $\rho$  se da entre dos puntos de las varillas representados por un punto R' del lado 3 en el plano  $\lambda, \mu$ . Queremos determinar cuales son las coordenadas de este punto del lado 3. El lado 3 representa un extremo concreto de la varilla 2 y un punto cualquiera de la varilla 1. El lado 3 del cuadrado que representa al par de varillas está contenido en la recta del plano  $\lambda, \mu$   $\mu = -l/2$ . Esta recta representa un extremo concreto de la varilla 2 (aquel que se obtiene mediante la relación  $r_2 = l/2 u_2$ ) y al conjunto de puntos de la recta 1. Calculemos primero el mínimo de la función (B.2) sobre la recta  $\mu = -l/2$ . Esto puede realizarse mediante geometría elemental, pues representa el cálculo de la distancia mínima de un punto a una recta. Supongamos que las coordenadas de dicho mínimo son en el plano  $\lambda, \mu$



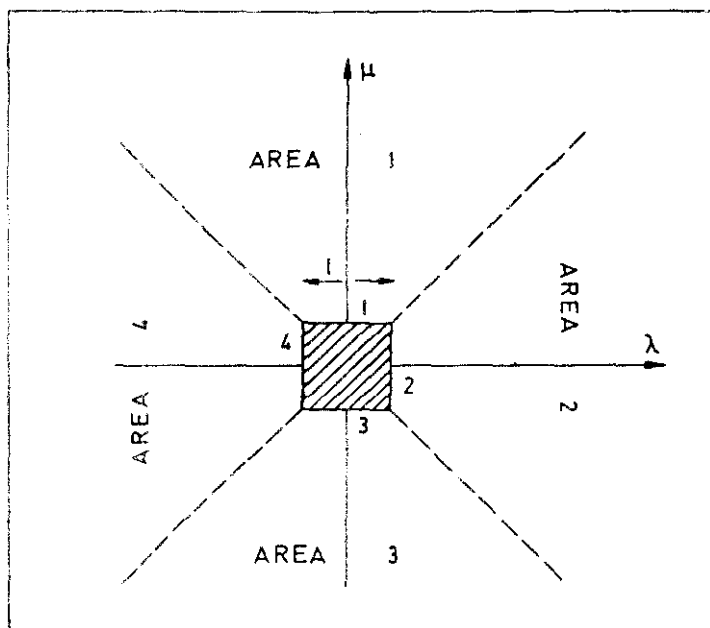


Figura B.2

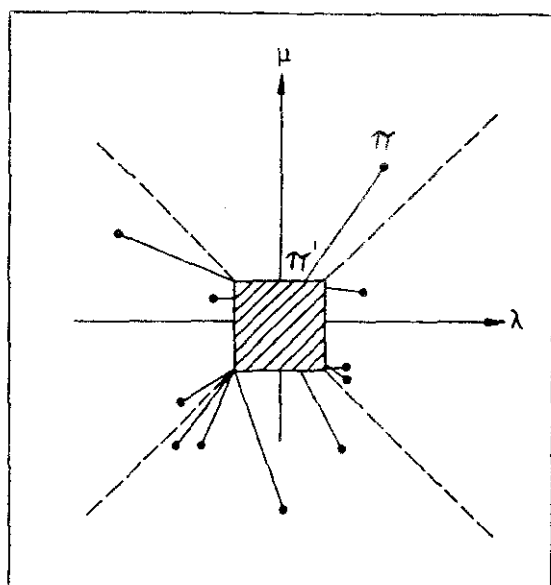


Figura B.3

$(\lambda'', -\ell/2)$ . Entonces tenemos tres casos :

$$\lambda'' < -\ell/2 \quad (B.11)$$

$$-\ell/2 < \lambda'' < \ell/2 \quad (B.12)$$

$$\lambda'' > \ell/2 \quad (B.13)$$

Antes de proseguir resaltemos el hecho de que la función  $r^2$  definida en la ecuación (B.2) posee un único mínimo ( que denominamos distancia mínima del extremo de la varilla 2 a la recta 1 ) en el dominio  $\mu = -\ell/2$  y que las coordenadas de dicho mínimo son  $(\lambda'', -\ell/2)$ . La función (B.2) crece monotonamente cuando nos alejamos del punto  $(\lambda'', -\ell/2)$  sobre la recta  $\mu = -\ell/2$ . Por lo tanto si se satisface (B.12) entonces la distancia mínima entre el extremo de la varilla 2 que se obtiene mediante la relación  $(r_2 = \ell/2, u_2)$  y la recta que contiene a la varilla 1 es también la distancia mínima de dicho extremo a la varilla 1. Si se satisface (B.11), entonces puesto que (B.2) aumenta su valor constantemente a medida que nos alejamos de  $(\lambda'', -\ell/2)$  sobre la recta  $\mu = -\ell/2$ , la mínima distancia de dicho extremo a la varilla 1 tiene lugar en el punto  $(-\ell/2, -\ell/2)$ . Este punto del plano  $\lambda, \mu$  representa un extremo de la varilla 1 (el que se obtiene con  $\lambda = -\ell/2$ ) y otro extremo de la varilla 2 (el que se obtiene con  $\mu = -\ell/2$ ). Del mismo modo si se satisface (B.13) entonces la mínima distancia de dicho extremo a la varilla 1 tiene lugar en el punto  $(\ell/2, -\ell/2)$  del plano  $\lambda, \mu$ . La conclusión de este párrafo es que si se satisface (B.11) entonces  $p$  la mínima distancia entre las varillas 1 y 2 tiene lugar entre el par de puntos de las varillas (extremos) representados por el punto  $(-\ell/2, -\ell/2)$  del plano  $\lambda, \mu$ . Si satisface (B.12) entonces  $p$  la mínima distancia entre las varillas 1 y 2 tiene lugar entre el par de puntos de las varillas (un punto interior de la varilla 1 y un extremo de la varilla 2) representados por el punto  $(\lambda'', -\ell/2)$  del plano  $\lambda, \mu$ . Por último si se satisface (B.13)  $p$  la mínima distancia entre las varillas 1 y 2 tiene lugar entre el par de puntos de las varillas (extremos) representados por el punto  $(\ell/2, -\ell/2)$  del plano  $\lambda, \mu$ .

Estas conclusiones se refieren al caso en que  $(\lambda', \mu')$  caiga en la zona 3. Similares razonamientos pueden aplicarse cuando el punto  $(\lambda', \mu')$

caiga en las zonas 1,2 o 4 .

Los razonamientos anteriores permiten crear un rápido algoritmo del cálculo de la distancia mínima  $\rho$  entre varillas de la misma longitud que se resume en la Tabla B.1.

Tabla B.1	
Algoritmo de cálculo de distancia mínima entre varillas de la misma longitud .	
1. Evaluación de $(\lambda', \mu')$ de acuerdo a las ecs. (B.3) y (B.4)	
2. ¿ Caen $(\lambda', \mu')$ en el cuadrado $\lambda = [-l/2, l/2], \mu = [-l/2, l/2]$ ?	
Sí. Salto al paso 6 del algoritmo con $(\lambda', \mu')$	
No. Determina en qué zona (1,2,3 o 4 ) se encuentra $(\lambda', \mu')$	
3. Selección del lado del cuadrado (ver figura B.2) correspondiente a la zona donde se encuentra $(\lambda', \mu')$ .	
4. El lado seleccionado representa un extremo de una varilla y la otra varilla completa. Calculamos ahora las coordenadas del punto en el plano $\lambda, \mu$ que hace mínima la distancia de dicho extremo a la línea que contiene a la otra varilla .	
5. ¿ Perteneces dicho punto al lado del cuadrado ?	
Sí. Salto al paso 6 con sus coordenadas .	
No. Búsqueda del vértice del cuadrado más próximo (en el plano $\lambda, \mu$ ) a dicho punto y salto al paso 6 con las coordenadas de este vértice.	
6. Calculamos $\rho^2$ con la expresión (B.2) sustituyendo los valores de $\lambda$ y $\mu$ determinados en los pasos 1 a 5 del algoritmo.	

La generalización de este algoritmo a varillas de diferente longitud es inmediata. El dominio que describe ambas varillas en el plano  $\lambda, \mu$  es ahora un rectángulo en lugar de un cuadrado. La longitud de los lados de dicho rectángulo es la de las varillas . El algoritmo mostrado en la Tabla B.1 sigue siendo válido , sin mas que alterar ligeramente la definición de las zonas 1,2,3,4 segun se ilustra en la figura B.4. Esto es así debido a que las direcciones de los semiejes de la elipse no dependen de la longitud de las varillas .

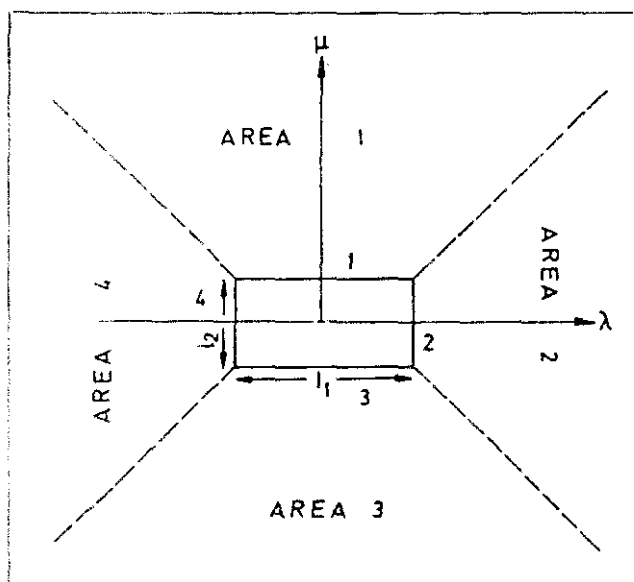


Figura B.4

APENDICE C : EL ALGORITMO DE LABIK - MALIJEVSKY DE  
RESOLUCION DE LA ECUACION DE ORNSTEIN ZERNIKE

Explicaremos brevemente a continuación el algoritmo propuesto por Labik y Malijevsky <sup>7</sup> de resolución de la ecuación de Ornstein-Zernike (OZ) de un potencial esférico.

La ecuación OZ ( ver ec(1.32) ) puede escribirse en el espacio real para un potencial esférico , tomando como origen de coordenadas la partícula 1 , en términos de la función de correlación directa  $c$  y de la función serie  $s = h - c$  como :

$$s(r_2) = n \int s(r_3) c(r_{23}) dr_3 + n \int c(r_3) c(r_{23}) dr_3 \quad (C.1)$$

Mientras que en el espacio de Fourier obtenemos :

$$\underline{s}(k) = n \underline{s}(k) \underline{c}(k) + \underline{c}(k) \underline{c}(k) \quad (C.2)$$

Definamos ahora las funciones  $S(r)$  y  $C(r)$  como  $S(r) = r s(r)$  y  $C(r) = r c(r)$  . El problema numerico de resolución de la ecuación (C.1) o (C.2) requiere conocer las funciones  $s(r), c(r)$  o  $\underline{s}(k), \underline{c}(k)$  en un conjunto discreto de valores de  $r$  o  $k$  . Elegiremos estos valores discretos  $r_1$  ,  $k_j$  como :

$$r_1 = 1 \Delta r \quad , \quad k_j = j \Delta k \quad \text{con} \quad \Delta r \Delta k = \pi / N \quad (C.3)$$

y definiremos la transformada seno y la transformada seno inversa de  $F$  ( $F = S$  o  $C$ ) como <sup>8</sup> :

$$E_j = 4 \pi \Delta r \sum_{i=1}^{N-1} F_i \sin(\pi i j / N) \quad j=1,2,\dots,N-1 \quad (C.4)$$

$$F_i = \Delta k / (2 \pi^2) \sum_{j=1}^{N-1} E_j \sin(\pi i j / N) \quad i=1,2,\dots,N-1 \quad (C.5)$$

donde  $F_1 = r_1 f(r_1)$  con  $f = s$  o  $c$  . Con estas definiciones la ecuación (C.2) puede escribirse tras realizar las transformadas de Fourier numéricamente con la regla de los trapecios :

$$\underline{S}_j = n \underline{C}_j^2 / (k_j - n \underline{C}_j) \quad j=1,2,\dots,N-1 \quad (C.6)$$

La ecuación (C.6) constituye una relación algebraica entre  $\underline{S}_j$  y  $\underline{C}_j$ . Si lográramos otras N-1 relaciones algebraicas entre los  $\underline{S}_j$  y los  $\underline{C}_j$  tendríamos un sistema de ecuaciones no lineales con tantas ecuaciones como incógnitas. Esto puede obtenerse a través de la relación de cierre que se escribe como :

$$c(r) = f_1(u(r), s(r)) \quad (C.7)$$

$$C_1 = f_2(u_1, S_1) \quad (C.8)$$

Si linealizamos (C.8) en torno a  $S_1^0$  obtenemos :

$$C_1 = f_2(u_1, S_1^0) + \left( \frac{\partial f_2}{\partial S} \right)_{S_1^0} (S_1 - S_1^0) \approx C_1^0 + \phi_1^0 (S_1 - S_1^0) \quad (C.9)$$

Realizando la transformada seno en ambos lados de la ecuación (C.9) obtenemos :

$$\underline{C}_j = \underline{C}_j^0 + \sum_{k=1}^{N-1} C_{jk} (\underline{S}_j - \underline{S}_j^0) \quad j=1,2,\dots,N-1 \quad (C.10)$$

$$C_{jk} = 1/N \sum_{i=1}^{N-1} \phi_1^0 (\cos(\pi i (k-j)/N) - \cos(\pi i (k+j)/N)) \quad (C.11)$$

Las ecuaciones (C.10)-(C.11) junto a las (C.6) constituyen un sistema de ecuaciones no lineal para las  $\underline{C}_j$  y las  $\underline{S}_j$ . La clave del método de Labik y Malihevsky reside en el hecho de que  $\underline{S}_j$  toma valores muy altos para valores bajos de k (típicamente para valores de  $k\pi < 12$ ) y valores muy pequeños para k mayores. Es entonces una buena idea utilizar el método de Newton-Raphson para resolver el valor de los primeros M valores de  $\underline{S}_j$ , mientras dejamos fijos los valores de  $\phi_1^0$ ,  $C_{jk}$ ,  $\underline{S}_j^0$ ,  $\underline{C}_j^0$  y los valores de  $\underline{S}_j$  para todos los  $j > M$ . El método de Newton-Raphson para resolver un sistema de ecuaciones no lineal  $f(x_1, x_2, \dots, x_M) \approx 0$  consiste en linearizar el sistema mediante desarrollo en serie en torno a una solución inicial, corregir la solución inicial con los incrementos y resolver hasta que estos se hagan cero, es decir :

$$-f(x_1^0, x_2^0, x_3^0, \dots, x_M^0) = J_0 \Delta x \quad (C.12)$$

$$x = x_0 + \Delta x \quad (C.13)$$

$$(C.12) + (C.13) \text{ hasta que } \Delta x = 0 \quad (C.14)$$

donde  $J_0$  es el Jacobiano del sistema para  $x = x_0$ . Resolviendo en nuestro caso (C.6) junto con (C.10) y (C.11) para los  $M$  primeros  $\underline{S}_j$ , el equivalente a la ecuación (C.12) se escribe :

$$-\left(\underline{S}_j - \frac{n \underline{C}_j^2}{(k_j - n \underline{C}_j)}\right) = \Delta \underline{S}_j + \left\{ \frac{n \underline{C}_j}{(k_j - n \underline{C}_j)} \left(2 + \frac{n \underline{C}_j}{(k_j - n \underline{C}_j)}\right) \right\} x$$

$$\sum_{k=1}^M C_{jk} \Delta \underline{S}_j \quad j=1,2,\dots,M \quad (C.15)$$

que es un sistema de ecuaciones lineales para los  $\Delta \underline{S}_j$ . Una vez resuelto (C.15) se realiza el paso (C.13) del algoritmo de Newton Raphson, es decir :

$$\underline{S}_j = \underline{S}_j + \Delta \underline{S}_j \quad j=1,2,\dots,M \quad (C.16)$$

y se vuelve a resolver el sistema (C.15). Iteramos con (C.15) y (C.16) hasta conseguir que todos los  $\Delta \underline{S}_j$  sean muy pequeños. Una vez resuelto el sistema de ecuaciones no lineales para los  $\underline{S}_j$  con  $j < M$ , con los  $\underline{S}_j$  con  $j > M$  fijos, procederemos a una iteración directa (tipo Picard) con los  $\underline{S}_j$  con  $j > M$  según :

$$\underline{S}_j = n \underline{C}_j^2 / (k_j - n \underline{C}_j) \quad j=M+1, M+2, \dots, N-1 \quad (C.17)$$

donde los  $\underline{C}_j$  vienen dados por la ecuación (C.10).

Así pues las ideas básicas del método de Labik-Malihevsky<sup>7</sup> son:

- Linearización de la relación de cierre de la OZ.
- Resolución algebraica en el espacio de Fourier :
  - Método de Newton-Raphson para valores de  $k_j$  pequeños
  - Iteración directa (Picard) para valores altos de  $k_j$ .



La Tabla C.1 resume el algoritmo . Típicamente  $N$  se escoge como  $N=256$  y entonces  $\Delta r$  se toma como  $\Delta r = 0.025 \sigma$  , o bien cuando se hace necesaria una resolución más fina  $N=512$  y  $\Delta r=0.0125$  . Para  $M$  se ha tomado habitualmente el valor 25 . Como criterios de convergencia se han adoptado :

$$\left( \sum_{j=1}^M (\Delta S_j)^2 \right)^{1/2} < 10^{-4} \quad (C.18)$$

$$\left( \Delta r \sum_{i=1}^{N-1} (S_i - S_i^0)^2 \right)^{1/2} < 10^{-4} \quad (C.19)$$

donde (C.18) es el criterio de convergencia de la iteración Newton-Raphson y (C.19) es el criterio de convergencia de la iteración global. La extensión a mezclas de este algoritmo es inmediata , aunque el formalismo es ligeramente más complejo .

Tabla C.1	
Algoritmo de Labik-Mallijevsky <sup>7</sup> de resolución de la OZ de un potencial esférico.	
1.	Se elige $N, \Delta r$ y una solución inicial para los $S_i$ que denominaremos $S_i^0$ . Calculamos mediante (C.4) $S_j^0$ .
2.	Se elige una relación de cierre para OZ y mediante (C.8) y (C.9) se calculan $C_i^0$ , $\phi_i^0$ y mediante (C.4) $C_j^0$ .
3.	Se elige un valor de $M$ y se calcula $C_{jk}$ para $j, k = 1, 2, \dots, M$ .
4.	Se asigna como solución inicial del ciclo Newton-Raphson $S_j = S_j^0$ .
5.	Se resuelve el sistema lineal (C.15) para $\Delta S_j$ .
6.	¿ Se satisface (C.18) ?
	No : Utilizamos (C.16) y volvemos al paso 5.
	Sí : Saltamos al paso 7.
7.	Para $j > M$ utilizamos la ecuación (C.17).
8.	Con todos los valores $S_j$ desde $j=1, 2, \dots, N-1$ utilizamos (C.5) para obtener $S_i$ .
9.	¿ Se satisface (C.19) ?
	Sí: La OZ está ya resuelta .
	No: Hacemos $S_j^0 = S_j$ , $S_i^0 = S_i$ y volvemos al paso 2.

## APENDICE D : LA FUNCION PUENTE DE ESFERAS DURAS

La función puente es la función que se obtiene sumando todos los grafos puente (ver sección 1.3 del capítulo 1) . La aproximación RHNC como relación de cierre de la ecuación OZ (ec.(1.38)) consiste en aproximar la función puente del fluido en estudio a la función puente de esferas duras<sup>10</sup> con un diámetro determinado por la ecuación (3.27). Labík y Malihevsky han parametrizado la función puente de esferas duras  $d_{HS}(r)$  del siguiente modo<sup>11</sup> :

$$d_{HS}(r) = -b^2(r) = -B_{HS}(r) \quad (D.1)$$

$$x = r/d - 1 \quad (D.2)$$

$$b(x) = (a_1 + a_2 x) (x - a_3) (x - a_4) / (a_3 a_4) \quad x < a_4 \quad (D.3)$$

$$b(x) = A_1 e^{(-a_5(x-a_4))} \text{sen}(A_2(x-a_4)) / r \quad x > a_4 \quad (D.4)$$

donde  $r$  es la distancia entre centros de masas reducida con el diámetro de la esfera dura . Las constantes  $A_1$  y  $A_2$  se eligen de tal modo que  $b(r)$  y su primera derivada sean constantes en  $a_4$  . Su valor es entonces :

$$A_1 = (a_1 + a_2 a_4) (a_4 - a_3) (a_4 + 1) / (A_2 a_3 a_4) \quad (D.5)$$

$$A_2 = \pi / (a_6 - a_4 - 1) \quad (D.6)$$

Los coeficientes  $a_1 - a_6$  han sido parametrizados por Labík y Malihevsky<sup>11</sup> minimizando las desviaciones cuadráticas del factor de compresibilidad , de la compresibilidad isoterma y de la función de distribución radial calculadas mediante resolución de la ecuación OZ y obtenidas mediante simulación . Los valores finales de estas constantes en términos de la fracción de empaquetamiento  $\eta$  son :

$$\eta = \pi \sigma^3 n / 6 \quad (D.7)$$

$$a_1 = \eta ( 1.55707 - 1.85633 \eta ) / ( 1 - \eta )^2 \quad (D.8)$$

$$a_2 = \eta ( 1.28127 - 1.82134 \eta ) / ( 1 - \eta ) \quad (D.9)$$

$$a_3 = 0.74480 - 0.93453 \eta \quad (D.10)$$

$$a_4 = 1.17102 - 0.68230 \eta \quad (D.11)$$

$$a_5 = 0.15975 / \eta^3 \quad (D.12)$$

$$a_6 = 2.69757 - 0.86987 \eta \quad (D.13)$$

Debido a que en la resolución de la ecuación OZ de esferas duras la función puente solo se utiliza para valores de  $r > 1$  la función puente dada por (D.1) solo debe utilizarse para valores de  $r > 1$ . Para valores de  $r$  menores de la unidad Labik y Mal'ijevsky han propuesto<sup>12</sup> también una parametrización de la función puente que enlaza suavemente con la dada para  $r > 1$  por (D.1). Estas dos parametrizaciones ( una para  $r < 1$  y otra para  $r > 1$  ) han sido utilizadas en esta memoria para la determinación de  $d_{HS}(r)$ .

En la figura D.1 ilustramos el hábito de la función  $b^2(r)$  para dos valores de  $\eta$ .  $b^2(r)$  es una función positiva oscilante , cuyos máximos decaen muy rapidamente .

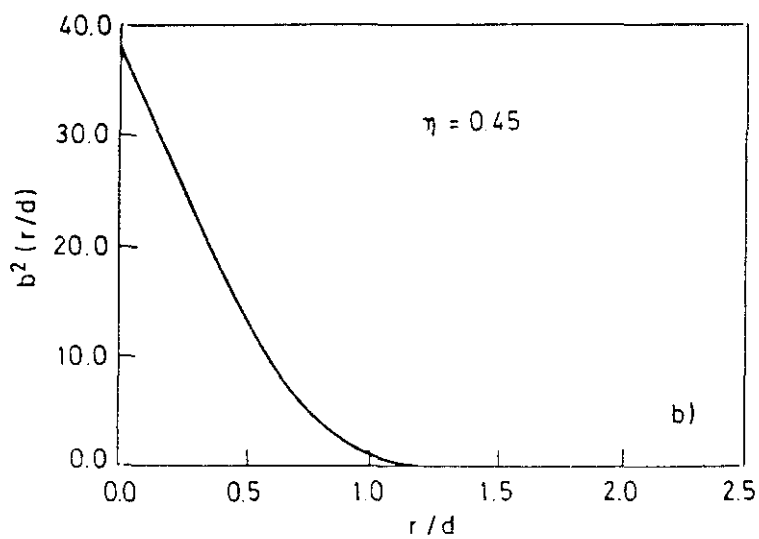
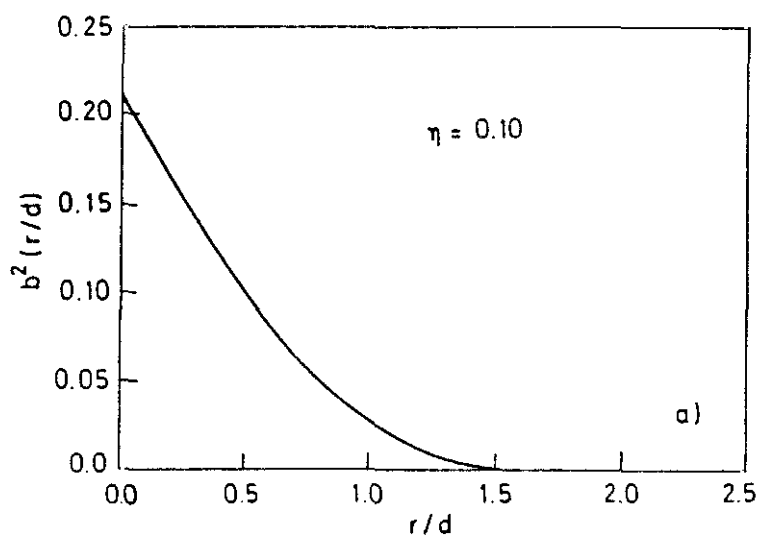


Figura D.1

APENDICE E : CALCULO DEL PARAMETRO DE NO  
ESFERICIDAD  $\alpha$  PARA ESFEROCILINDROS FUNDIDOS

En este apéndice daremos las fórmulas básicas para el cálculo del radio medio de curvatura  $R_H$ , la superficie  $S_H$ , y el volumen  $V_H$  de dos esferocilindros duros fundidos que nos permitan el cálculo del parámetro de no esfericidad  $\alpha$ . El modelo de dos esferocilindros fundidos ( que representa a moléculas angulares) se ilustra en la figura E.1. Llamaremos  $\lambda$  al ángulo interno entre las varillas que dan lugar a los esferocilindros. Consideramos solamente modelos en los que  $\lambda > \pi/2$  y  $L^* = \ell/\sigma < 0.5/\text{tg}(\lambda/2)$ . Para  $R_H$  tomaremos el radio medio de curvatura del cuerpo duro paralelo (ver Apéndice A) de espesor  $\sigma$  al triángulo constituido por las dos varillas. Entonces  $R_H$  viene dado por<sup>13</sup>:

$$R_H = \frac{3}{8} \bar{\ell} + \frac{\sigma}{2} \quad (E.1)$$

donde  $\bar{\ell}$  es la longitud media de los lados del triángulo:

$$\bar{\ell} = \frac{(\ell_1 + \ell_2 + \ell_3)}{3} \quad (E.2)$$

donde  $\ell_1$ ,  $\ell_2$  y  $\ell_3$  representan la longitud del lado uno, del lado dos y del lado tres del triángulo respectivamente.

$S_H$  y  $V_H$  pueden escribirse como:

$$X_H = X_1 + X_2 - X_{12} \quad (E.3)$$

donde  $X_i$  representa el valor de la propiedad  $X$  del esferocilindro  $i$  y  $X_{ij}$  representa el valor de la propiedad en la región común a los esferocilindros  $i$  y  $j$ , con  $X=S,V$ . Los valores de  $S_i$  y  $V_i$  son triviales y vienen dados por<sup>3</sup>:

$$S_i = \pi \sigma^2 (1 + L^*) \quad (E.4)$$

$$V_i = \frac{\pi}{6} \sigma^3 \left(1 + \frac{3}{2} L^*\right) \quad (E.5)$$

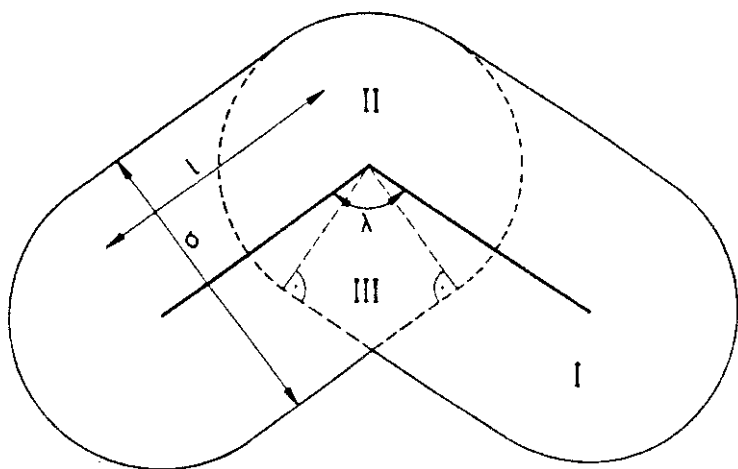


Figura E.1

Para evaluar  $X_{ij}$  dividiremos la región común a los dos esferocilindros en dos partes, un sector esférico (etiquetado II en la figura E.1) y un sector cilíndrico (etiquetado como III en la figura E.1). La contribución del sector II a  $X_{ij}$  es trivial y está dada por:

$$S_{ij}^{II} = \sigma^2 (\pi + \lambda) / 2 \quad (E.6)$$

$$V_{ij}^{II} = \sigma^3 (\pi + \lambda) / 12 \quad (E.7)$$

La contribución del sector III a  $X_{ij}$  puede ser evaluada mediante integración y su valor final es<sup>14</sup>:

$$S_{ij}^{III} = \frac{\pi \sigma^2}{4 \operatorname{tg}(\lambda/2)} \quad (E.8)$$

$$V_{ij}^{III} = \frac{\sigma^3}{6 \operatorname{tg}(\lambda/2)} \quad (E.9)$$

Las ecuaciones (E.1) a (E.9) permiten evaluar el radio medio de curvatura  $R_H$ , la superficie  $S_H$  y el volumen  $V_H$  de dos esferocilindros fundidos. Recordemos que  $R_H$  no está definido para un cuerpo no convexo como es el caso de dos esferocilindros fundidos y que hay que tomarlo de un cuerpo convexo similar. El cuerpo paralelo (ver Apéndice A) al triángulo constituido por las dos varillas de los esferocilindros es el que hemos adoptado como cuerpo convexo "similar" para el cálculo de  $R_H$ . Una vez determinados  $R_H$ ,  $S_H$  y  $V_H$  se puede entonces calcular el parámetro de no esfericidad  $\alpha$  a través de la relación:

$$\alpha = \frac{R_H S_H}{3 V_H} \quad (E.10)$$

# REFERENCIAS

- [1] H. Hadwiger , " Altes und Neues über konvexe Körper " ,Birkhäuser, Basilea, Suiza, (1955)
- [2] M. Diaz-Peña, " Termodinámica Estadística " ,Alhambra, Madrid, (1979)
- [3] T. Boublik e I. Nezbeda, Coll. Czech. Chem. Commun., 51, 2301, (1986).
- [4] P. Sevilla y S. Lago, Comput. Chem., 9, 39, (1985)
- [5] S. Lago y C. Vega, Comput. Chem., 12, 343, (1988)
- [6] T. Apostol, " Calculus ", Ed. Reverte, Barcelona, (1980)
- [7] S. Labík, A. Malijevsky y P. Vonka, Molec. Phys., 56, 709, (1985)
- [8] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky y W. T. Vetterling, " Numerical Recipes " , Cambridge University Press, Cambridge, (1986)
- [9] B. P. Demidovich e I. A. Maron, " Cálculo numérico fundamental ", Paraninfo, Madrid, (1985)
- [10] F. Lado, Phys. Rev., A8 ,2548, (1973).
- [11] A. Malijevsky y S. Labík, Molec. Phys., 60, 663, (1987)
- [12] S. Labík y A. Malijevsky, Molec. Phys., 67, 431, (1989)
- [13] R. Lustig, Molec. Phys., 59, 173, (1986)
- [14] C. Vega y S. Lago, J. Chem. Phys., 94, 310, (1991)